



RECEIVED

NOV 13 2001

TC 1700

Attorney Docket No. Q65170  
PATENT APPLICATION

1753

#3

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of

Nobufumi MORI, et al.

Appln. No.: 09/887,334

Group Art Unit: 1753

Confirmation No.: 5953

Examiner: Not yet Assigned

Filed: June 25, 2001

For: PLANOGRAPHIC PRINTING METHOD, ORIGINAL PRINTING PLATE AND  
PRINTING PRESS

SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENTS

Commissioner for Patents  
Washington, D.C. 20231

Sir:

Submitted herewith are certified copies of the priority documents on which claims to  
priority was made under 35 U.S.C. § 119. The Examiner is respectfully requested to  
acknowledge receipt of said priority documents.

Respectfully submitted,

Darryl Mexic  
Registration No. 23,063

SUGHRUE MION, PLLC  
2100 Pennsylvania Avenue, N.W.  
Washington, D.C. 20037-3213  
Telephone: (202) 293-7060  
Facsimile: (202) 293-7860

Enclosures: Japan 2000-191690  
Japan 2001-011828

Date: November 7, 2001



本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日  
Date of Application:

2000年 6月26日

RECEIVED  
NOV 13 2001

出 願 番 号  
Application Number:

特願2000-191690

TC 1700

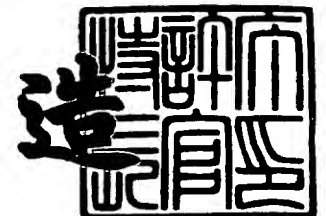
出 願 人  
Applicant(s):

富士写真フイルム株式会社

2001年 9月13日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3084522

【書類名】 特許願  
【整理番号】 P-34980  
【提出日】 平成12年 6月26日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 B41N 1/00  
G03F 7/00

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県足柄上郡開成町宮台 7 9 8 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 森 信文

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県足柄上郡開成町宮台 7 9 8 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 中村 隆

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100105647

【弁理士】

【氏名又は名称】 小栗 昌平

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100105474

【弁理士】

【氏名又は名称】 本多 弘徳

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100108589

【弁理士】

【氏名又は名称】 市川 利光

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100115107

【弁理士】

【氏名又は名称】 高松 猛

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100090343

【弁理士】

【氏名又は名称】 栗宇 百合子

【電話番号】 03-5561-3990

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 092740

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0003489

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 平版印刷方法、印刷用原板及び印刷装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 光触媒能を有する印刷用原板に疎水性物質の層を一様に設けたのち、該表面に活性光を像様に照射して照射領域を親水化して親水性領域と疎水性領域の像様分布を形成させ、疎水性領域が印刷用インキを受け入れて印刷を行う印刷方法において、該活性光の照射が該原板の温度が  $40 \sim 200^{\circ}\text{C}$  のもとで行われることを特徴とする平版印刷方法。

【請求項 2】 該疎水性物質の層を設ける方法が、塗り付け塗布、噴霧塗布、気化凝縮法、気体接触法及び浸漬塗布、から選ばれる方法であることを特徴とする請求項 1 に記載の平版印刷方法。

【請求項 3】 該疎水性物質が昇華性固体又は揮発性液体であって、該疎水性物質の気体を印刷用原板表面に凝結させて疎水性物質の層を設けることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の平版印刷方法。

【請求項 4】 該疎水性物質が高分子有機化合物であって、該高分子有機化合物の溶液又は粒子分散物を印刷用原板表面に噴霧して疎水性物質の層を設けることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の平版印刷方法。

【請求項 5】 印刷に使用した印刷版からインキを除去したのち、該印刷版を印刷用原板として再使用することを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の平版印刷方法。

【請求項 6】 光触媒能を有し、かつ製版工程において活性光の照射が  $40 \sim 200^{\circ}\text{C}$  の原板温度のもとで行われることを特徴とする平版印刷用原板。

【請求項 7】 該光触媒能を有する原板が、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{RTiO}_3$ （R はアルカリ土類金属原子）、 $\text{AB}_{2-x}\text{C}_x\text{D}_{3-x}\text{E}_x\text{O}_{10}$ （A は水素原子又はアルカリ金属原子、B はアルカリ土類金属原子又は鉛原子、C は希土類原子、D は周期律表の 5 A 族元素に属する金属原子、E は同じく 4 A 族元素に属する金属原子、x は  $0 \sim 2$  の任意の数値を表す）、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZnO}$  及び  $\text{FeO}_x$ （ $x = 1 \sim 1.5$ ）で表される酸化鉄、から選ばれる金属酸化物を光触媒性物質として有することを特徴とする請求項 6 に記載の平版印刷用原板。

【請求項 8】 (1) 光触媒能を有する印刷用原板を装着する装着部と、(2) 該原板に疎水性物質の層を設ける全面疎水化処理部と、(3) 該疎水性層を担持した印刷用原板に活性光を像様に照射して照射領域を親水化して親水性領域と疎水性領域の像様分布を形成させる活性光照射部と、(4) 該活性光の照射時に原板表面の温度が 40～200℃となるように加熱する加熱部と、(5) 該疎水性領域に印刷インキを供給し、該親水性領域に湿し水を供給するインキ及び湿し水供給部と、(6) 疎水性領域がインキを受容し、親水性領域が湿し水を受容してなる印刷面を被印刷面と接触させて印刷を行う印刷部と、を有することを特徴とする平版印刷装置。

【請求項 9】 活性光照射の際に印刷原板表面を所定の温度に維持する加熱手段が、放射線加熱手段であることを特徴とする請求項 8 に記載の平版印刷装置。

【請求項 10】 活性光照射の際に印刷原板表面を所定の温度を維持する加熱手段が、電熱加熱手段であることを特徴とする請求項 8 に記載の平版印刷装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は平版印刷方法、印刷原板及び装置に関する。具体的には、現像することなく製版することが可能な簡易な平版印刷方法とそれに用いる印刷原板及び印刷装置に関する。さらに印刷機上で直接製版も可能な平版印刷方法及び装置にも関する。

【0002】

【従来の技術】

平版印刷は、低コストで簡易な印刷手段を望む印刷市場のニーズに適合した印刷手段として、印刷分野において P S 板などを中心に汎用されている。P S 板は、しかしながら画像を記録したのち、現像操作によって印刷版を作成するので湿式の製版工程が用いられている。最近の市場では一層の簡易化が求められており、その市場ニーズに応じて、平版印刷の中でも、とくに簡易で現像不要な製版方法として、活性光の照射によって極性が変化する光触媒性物質を利用して親水性と疎水性の像様分布を形成させて印刷版を製作する製版方法が数多く提案されて

いる。この製版方法では、原板上に像様露光を行うだけで照射領域と非照射領域にインキ受容性とインキ反発性に別れるに足る極性変化が生じるのでそのまま印刷にかけることができ、極めて簡易な印刷・製版方法といえる。

## 【0003】

例えば、特開平11-105234号、同11-138970号、同11-138971号、同11-143055号、同11-174664号の各公報では、光触媒性の金属化合物薄層を表面に有する印刷用原板に活性光を像様に照射して極性を変化させて親水性と疎水性の像様分布を形成させる製版・印刷方法が開示されている。また、特開平10-250027号公報には、光触媒能を有する疎水性の表面に活性光を像様に照射して親水性の画像領域を形成させたのち、静電印刷を行う方法が開示されている。

## 【0004】

これらの光触媒性物質の活性光による極性変換を利用すれば、簡易性に大きな利点を有するが、それに加えてさらに印刷品質や耐刷性も向上すれば、印刷版としての実用価値が一層高められるので、これらの面でも改善が求められている。その改善のためには照射領域と非照射領域の識別性を向上させる必要がある。

## 【0005】

識別性の向上手段としては、特開平10-25131号公報に、親水性の強化のためにシリカやアルミナ材料を表面に用い、疎水性化にはフッ素系の気体疎水化剤を用いて親水性と疎水性の差を強化する方法が提案されている。また、特開平11-133631号公報には、光触媒能を有する原板上に疎水性物質層を設け、活性光の照射によって、照射領域の疎水性物質を分解させて親水性と素水性の識別性を高める方法も開示されている。

## 【0006】

しかしながら、これらの光触媒性物質の極性変換を利用した印刷原板は、照射領域と非照射領域の識別性を向上させることも望まれているが、そのほかに活性光照射に伴う極性変化速度が遅いという欠陥も有している。極性変化速度が遅いと感度が低下して活性光による描画時間を要すること及び消費エネルギーが大きくなることなどの問題があった。

【 0 0 0 7 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題は、上記の背景にもとづくものであって、印刷・製版作業の簡易性という利点を有する光触媒性材料を用いた製版・印刷版方法において、画像記録用の活性光に対する感度が高く、かつ活性光照射に伴う電力消費も少なく、さらに画像部と非画像部の識別性も優れた平版印刷方法を提示することである。

具体的には、現像を必要とせず、活性光による像様露光を原板に加えることによって実質的に印刷面が形成される、しかも照射領域の極性変化の速度及び感度が高く、かつ識別性にも優れた印刷方法と、それに用いる印刷用原板及び印刷装置を提示することである。

本発明のさらなる課題は、上記の印刷版の作製を印刷機上で行うことができる印刷装置を提示することである。また、別のさらなる課題は、印刷原板を反復再使用することが可能な印刷版を提示することである。

【 0 0 0 8 】

【課題を解決するための手段】

上記の課題に対して、本発明者は光触媒能を有する物質の極性変換の速度に係する要因の詳細な検討を通して解決手段を広く探索した結果、光触媒性物質は、特定の温度領域において活性光照射による極性変換速度が顕著に増大する事実を見だし、この性質の印刷・製版への適用を鋭意検討した結果、本発明に到達した。すなわち本発明は下記の通りである。

【 0 0 0 9 】

1. 光触媒能を有する印刷用原板に疎水性物質の層を一様に設けたのち、該表面に活性光を像様に照射して照射領域を親水化して親水性領域と疎水性領域の像様分布を形成させ、疎水性領域が印刷用インキを受け入れて印刷を行う印刷方法において、該活性光の照射が該原板の温度が40～200℃のもとで行われることを特徴とする平版印刷方法。

【 0 0 1 0 】

2. 該疎水性物質の層を設ける方法が、塗り付け塗布、噴霧塗布、気化凝縮法、気体接触法及び浸漬塗布、から選ばれる方法であることを特徴とする上記1に記



載の平版印刷方法。

【 0 0 1 1 】

3. 該疎水性物質が昇華性固体又は揮発性液体であって、該疎水性物質の気体を印刷用原板表面に凝結させて疎水性物質の層を設けることを特徴とする上記 1 又は 2 に記載の平版印刷方法。

【 0 0 1 2 】

4. 該疎水性物質が高分子有機化合物であって、該高分子有機化合物の溶液又は粒子分散物を印刷用原板表面に噴霧して疎水性物質の層を設けることを特徴とする上記 1 又は 2 に記載の平版印刷方法。

【 0 0 1 3 】

5. 印刷に使用した印刷版からインキを除去したのち、該印刷版を印刷用原板として再使用することを特徴とする上記 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の平版印刷方法。

【 0 0 1 4 】

6. 光触媒能を有し、かつ製版工程において活性光の照射が  $40 \sim 200^{\circ}\text{C}$  の原板温度のもとで行われることを特徴とする平版印刷用原板。

【 0 0 1 5 】

7. 該光触媒能を有する原板が、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{RTiO}_3$  (R はアルカリ土類金属原子)、 $\text{AB}_{2-x}\text{C}_x\text{D}_{3-x}\text{E}_x\text{O}_{10}$  (A は水素原子又はアルカリ金属原子、B はアルカリ土類金属原子又は鉛原子、C は希土類原子、D は周期律表の 5 A 族元素に属する金属原子、E は同じく 4 A 族元素に属する金属原子、x は 0 ～ 2 の任意の数値を表す)、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZnO}$  及び  $\text{FeO}_x$  (x = 1 ～ 1.5) で表される酸化鉄、から選ばれる金属酸化物を光触媒性物質として有することを特徴とする上記 6 に記載の平版印刷用原板。

【 0 0 1 6 】

8. (1) 光触媒能を有する印刷用原板を装着する装着部と、(2) 該原板に疎水性物質の層を設ける全面疎水化処理部と、(3) 該疎水性層を担持した印刷用原板に活性光を像様に照射して照射領域を親水化して親水性領域と疎水性領域の像様分布を形成させる活性光照射部と、(4) 該活性光の照射時に原板表面の温

度が40～200°Cとなるように加熱する加熱部と、(5)該疎水性領域に印刷インキを供給し、該親水性領域に湿し水を供給するインキ及び湿し水供給部と、(6)疎水性領域がインキを受容し、親水性領域が湿し水を受容してなる印刷面を被印刷面と接触させて印刷を行う印刷部と、を有することを特徴とする平版印刷装置。

【0017】

9. 活性光照射の際に印刷原板表面を所定の温度に維持する加熱手段が、放射線加熱手段であることを特徴とする上記8に記載の平版印刷装置。

【0018】

10. 活性光照射の際に印刷原板表面を所定の温度を維持する加熱手段が、電熱加熱手段であることを特徴とする上記8に記載の平版印刷装置。

【0019】

本発明において、「光触媒能を有する物質(光触媒性物質とも呼ぶ)」とは、光半導体分野で通常用いられている意味で用いており、例えば酸化チタンなどのように特定波長の光の照射によって表面が疎水性から親水性方向に変化する光物性変化物質を指しており、この光物性変化を引き起こす特定波長の光を「活性光」と呼んでいる。

【0020】

本発明は、基本的には、「光触媒能を有する物質」の極性変換の速度や変化度の特異な温度依存性を利用して感度と識別性を向上させた印刷方法、それを具現する原板及び装置である。すなわち、活性光の照射による親水性への変化速度は、ある温度領域で速くなり、製版作業を制約しない十分な速度で描画が可能となる。しかも室温での光照射では親水性への変化が不十分の場合には高温照射によって親水性度も向上するので、識別性の改善にもつながる。

【0021】

その具体例を図示したものが図1である。図1は、典型的な光触媒性物質である二酸化チタンに活性光を照射したときの表面極性の親水化所要時間と温度との関係を示す図であって、エネルギー強度 $1.3 \text{ mW/cm}^2$ の紫外線(活性光)を二酸化チタン表面に照射したときに表面の水に対する接触角が5度になるのに

要する時間を極性変換速度の尺度に取って縦軸に示し、照射時の二酸化チタン表面温度を横軸に取って示してある。図 1 から判るように、常温（室温）では約 280 秒を要する親水化が 60° C では約 100 秒に短縮され、さらに 140° C では約 10 秒に短縮される。したがって、温度効果を利用して親水化速度が製版工程の制約にならないレベルに迅速化することができる。

## 【 0 0 2 2 】

また、常温での露光では、光触媒性物質の光照射による親水性化の程度が十分ではない場合に、照射時の温度を上記の範囲に置けば、親水性度が高くなって識別性の改善が得られ、これも本発明の利点である。

## 【 0 0 2 3 】

上記の光触媒性物質の温度効果を利用した本発明の平版印刷方法は、光触媒能を有する印刷原板を用い、この印刷原板に疎水性物質の層を設けて全面を十分に疎水化したのち、原板の温度が 40 ~ 200° C のもとで光を像様に適用して像様親水性領域を形成させ、得られた親水性領域と疎水性領域の像様分布を持つ版面に印刷インキと湿し水を適用して印刷を行うという工程からなり、この方法によって疎水性層の付与による識別性の確保、光触媒性物質による現像処理を伴わない画像形成がもたらす簡易性及び照射時の原板温度の制御による迅速な描画速度と識別性の確保、が成されて本発明の目的が満たされる。

## 【 0 0 2 4 】

本発明の製版過程は、上記したように原板の全面疎水化から始まる。疎水化の方法としては、①液体、溶液状又は分散液状の疎水性物質の塗り付け、②粒子化した疎水性物質の噴霧、③気化させた疎水性物質の原板面上への凝縮、④気体状疎水性物質の原板への接触による吸着及び⑤浸漬処理から適した方法が選ばれる。その詳細は後述する。

## 【 0 0 2 5 】

全面疎水性化した原板に像様親水性領域を形成させる活性光の像様照射は、画像マスクを通して活性光を照射する面露光によっても、画像情報を担持したレーザービーム光の走査露光によってもよく、後者の場合にはリニア走査露光でもアレーを用いた 2 次元走査露光でもよい。その詳細も後述する。

## 【 0 0 2 6 】

活性光照射の際に印刷原板表面を所定の温度に維持する加熱手段は、温度が40～200℃に制御できる加熱手段であれば、いずれを用いてもよいが、ハロゲン・タングステンランプや赤外線ランプなどの放射線加熱手段及び電熱加熱された金属ローラーとの接触加熱手段が好ましく、また加熱手段は版胴内部に設けられていることが好ましい。

## 【 0 0 2 7 】

本発明においては、印刷を終了した後、印刷版上の印刷インキを洗浄除去して印刷原板を再使用することができる。そのさい印刷版を電熱加熱して版面上の画像履歴を確実に消去することができる。このいわば初期化操作を行った印刷原板表面は、その光触媒性を回復している。

## 【 0 0 2 8 】

上記した本発明の印刷方法は、印刷原板を印刷機に装着して印刷機上で上記した製版・印刷工程、さらには原板再生工程をも施すことも可能である。原板再生工程も行う印刷装置を用いると、本発明の製版・印刷方法を原板を印刷機に装着したまま、反復して行うことができ、本発明の簡易性という特徴を一層発揮することができる。その場合には、原板の画像履歴消去用の加熱装置を具備した印刷装置が適している。加熱装置は、版胴の内部に電熱ヒーターを埋め込んだ加熱部を設けておくと電熱によって簡単に履歴を消去でき、余分な操作が不要であって好都合である。

## 【 0 0 2 9 】

## 【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態をさらに詳細につきの順序によって説明する。

はじめに本発明に用いる印刷用原板、すなわち原板を構成する光触媒物質及びそれを担持する支持体について、次いで本発明の製版過程、すなわち、まず疎水性層の全面付与方法、全面疎水化した原板への熱の印加と画像露光方法、印刷工程と印刷終了後の印刷版の再生工程について、さらに本発明による印刷装置について順次説明する。

## 【 0 0 3 0 】

## I 印刷用原板

## 〔光触媒性物質〕

本発明で用いる光触媒性物質は、必ずしも金属酸化物に限定されないが、印刷用原板としての要件なども考慮されると、金属酸化物の中に比較的多く見られる。また、この物質は、セラミックや半導体のなかにも見られ、多くの場合、複合金属酸化物からなっており、光触媒能を有する物質は、基底順位と伝導体が近い真正半導体と不純物準位に依存する酸化バナジウムや酸化銅などの仮性半導体との両方に見られる。

## 【0031】

本発明に用いる金属酸化物は、いろいろの形態の金属酸化物に見られ、単一の金属酸化物、複合酸化物のいずれの場合もあり、また後者の場合は、固溶体、混晶、多結晶体、非晶質固溶体、金属酸化物微結晶の混合物のいずれからこの特性を有するものが認められる。このような特性をもつ金属酸化物は、経験的に周期律表の0とVIIA（ハロゲン元素）族を除く第3～6周期に属する金属元素の酸化物に見いだされる。

なお、上記金属及び金属酸化物は、印刷版として使用する際に湿し水に対して過度に溶解してはならないので、水に対する溶解度は、水100ミリリットルについて10mg以下、好ましくは5mg以下、より好ましくは1mg以下である。

## 【0032】

「光触媒能を有する金属酸化物」の中でも、酸化チタンと酸化亜鉛は好ましく、これらについてまず説明する。これらは、いずれも本発明の光応答性を有する印刷版材料として利用できる。特に酸化チタンが感度（つまり表面性の光変化の敏感性）などの点で好ましい。酸化チタンは、イルメナイトやチタンスラグの硫酸加熱焼成、あるいは加熱塩素化後酸素酸化など既知の任意の方法で作られたものを使用できる。あるいは後述するように金属チタンを用いて印刷版製作段階で真空蒸着によって酸化物皮膜とする方法も用いることができる。

## 【0033】

酸化チタン又は酸化亜鉛を含有する層を原板の表面に設けるには、たとえば、

①酸化チタン微結晶又は酸化亜鉛微結晶の分散物を印刷版の原板上に塗設する方法、②塗設したのち焼成してバインダーを減量或いは除去する方法、③印刷原板上に蒸着、スパッタリング、イオンプレーティング、CVDなどの方法で酸化チタン（又は酸化亜鉛）膜を設ける方法、④例えばチタニウムブトキシドのようなチタン有機化合物を原板上に塗布したのち、焼成酸化を施して酸化チタン層とする方法など、既知の任意の方法を用いることができる。本発明においては、真空蒸着又はスパッタリングによる酸化チタン層が特に好ましい。

## 【 0 0 3 4 】

上記①又は②の酸化チタン微結晶を塗設する方法には、具体的には無定形酸化チタン微結晶分散物を塗布したのち、焼成してアナターゼまたはルチル型の結晶酸化チタン層とする方法、酸化チタンと酸化シリコンの混合分散物を塗布して表面層を形成させる方法、酸化チタンとオルガノシロキサンなどとの混合物を塗布してシロキサン結合を介して支持体と結合した酸化チタン層を得る方法、酸化物層の中に酸化物と共存するできるポリマーバインダーに分散して塗布したのち、焼成して有機成分を除去する方法などがある。酸化物微粒子のバインダーには、酸化チタン微粒子に対して分散性を有し、かつ比較的低温で焼成除去が可能なポリマーを用いることができる。好ましいバインダーの例としては、ポリエチレンなどのポリアルキレン、ポリブタジエン、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステル、ポリ酢酸ビニル、ポリ蟻酸ビニル、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリビニルアルコール、部分鹼化ポリビニルアルコール、ポリスチレンなどの疎水性バインダーが好ましく、それらの樹脂を混合して使用してもよい。

## 【 0 0 3 5 】

上記③の酸化チタンの真空蒸着を行うには、例えば通常真空蒸着装置内の蒸着用加熱の熱源に金属チタンを置き、全ガス圧  $10^{-2}$  Pa、酸素分圧比が 30～95% になるようにしながら、チタン金属を蒸発させると、蒸着面には酸化チタンの蒸着薄膜が形成される。また、スパッタリングによる場合は、例えばスパッタ装置内にチタン金属ターゲットをセットして Ar/O<sub>2</sub> 比が 60/40（モル比）となるようにガス圧を  $5 \times 10^{-1}$  Pa に調整したのち、RF パワー 200W を

投入してスパッタリングを行って酸化チタン薄膜を基板上に形成させる。

#### 【 0 0 3 6 】

一方、本発明に酸化亜鉛層を使用する場合、その酸化亜鉛層は既知の任意の方法で作ることができる。とくに金属亜鉛板の表面を電解酸化して酸化皮膜を形成させる方法と、真空蒸着、スパッタリング、イオンプレーティング、CVDなどによって酸化亜鉛皮膜を形成させる方法が好ましい。

酸化亜鉛の蒸着膜は、上記の酸化チタンの蒸着と同様に金属亜鉛を酸素ガス存在下で蒸着して酸化膜を形成させる方法や、酸素のない状態で亜鉛金属膜を形成させたのち、空气中で温度を約 7 0 0 ° C にあげて酸化させる方法を用いることができる。

そのほか、修酸亜鉛の塗布層やセレン化亜鉛の薄層を酸化性気流中で加熱しても得られる。

#### 【 0 0 3 7 】

蒸着膜の厚みは、酸化チタン層、酸化亜鉛層いずれの場合も 0 . 1 ~ 1 0 0 0 0 n m がよく、好ましくは 1 ~ 1 0 0 0 n m である。さらに好ましくは 3 0 0 n m 以下として光干渉の歪みを防ぐのがよい。また、光活性化作用を十分に発現させるには厚みが 5 n m 以上あることが好都合である。

#### 【 0 0 3 8 】

酸化チタンはいずれの結晶形のものも使用できるが、とくにアナターゼ型のものが感度が高く好ましい。アナターゼ型の結晶は、酸化チタンを焼成して得る過程の焼成条件を選ぶことによって得られることはよく知られている。その場合に無定形の酸化チタンやルチル型酸化チタンが共存してもよいが、アナターゼ型結晶が 4 0 % 以上、好ましくは 6 0 % 以上含むものが上記の理由から好ましい。

酸化チタンあるいは酸化亜鉛を主成分とする層における酸化チタンあるいは酸化亜鉛の体積率は、それぞれ 3 0 ~ 1 0 0 % であり、好ましくは 5 0 % 以上を酸化物が占めるのがよく、さらに好ましくは酸化物の連続層つまり実質的に 1 0 0 % であるのがよい。しかしながら、表面の親水性／親油性変化特性は、酸化亜鉛を電子写真感光層に用いるときのような著しい純度による影響はないので、1 0 0 % に近い純度のもの（例えば 9 8 % ）をさらに高純度化する必要はない。それ

は、本発明に利用される物性は、導電性とは関係ない膜表面の親水性／親油性の性質変化特性、すなわち界面物性の変化特性であることから理解できることである。

## 【0039】

しかしながら、熱の作用によって表面の親水性が変化する性質を増進させるためにある種の金属をドーピングすることは有効な場合があり、この目的にはイオン化傾向が小さい金属のドーピングが適しており、Pt, Pd, Au, Ag, Cu, Ni, Fe, Co又はCrをドーピングするのが好ましい。また、これらの好ましい金属を複数ドーピングしてもよい。ドーピングを行った場合も、その注入量は酸化亜鉛や酸化チタン中の金属成分に対して5モル%以下である。

## 【0040】

次に、本発明に用いることができる別の化合物である一般式 $RTiO_3$ で示したチタン酸金属塩について記す。一般式 $RTiO_3$ において、Rはマグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、ベリリウムなどの周期律表のアルカリ土類元素に属する金属原子であり、とくにストロンチウムとバリウムが好ましい。また、2種以上のアルカリ土類金属原子をその合計が上記の式に化学量論的に整合する限り共存することができる。

## 【0041】

次に、一般式 $AB_{2-x}C_xD_{3-x}E_xO_{10}$ で表される化合物について説明する。この一般式において、Aは水素原子及びナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、リチウムなどのアルカリ金属原子から選ばれる1価原子で、その合計が上記の式に化学量論的に整合する限りそれらの2種以上を共存してもよい。

Bは、上記のRと同義のアルカリ土類金属原子又は鉛原子であり、同様に化学量論的に整合する限り2種以上の原子が共存してもよい。

Cは希土類原子であり、好ましくは、スカンジウム及びイットリウム並びにランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、ホルミウム、ユウロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ツリウム、イッテルビウム、ルテチウムなどのランタノイド系元素に属する原子であり、また、その合計が上記の式に化学量論的に整合する限りそれらの2種以上を共存してもよい。



Dは周期律表の5A族元素から選ばれた一種以上で、バナジウム、ニオブ、タングステンが挙げられる。また、化学量論関係を満たす限り、2種以上の5A族の金属原子が共存してもよい。

Eは同じくチタン、ジルコニウム、ハフニウムなどの4A族元素に属する金属原子であり、また、2種以上の4A族の金属原子が共存してもよい。

xは0～2の任意の数値を表す。

#### 【0042】

$RTiO_3$ 、一般式 $AB_{2-x}C_xD_{3-x}E_xO_{10}$ で表される上記化合物、 $SnO_2$ 、 $ZrO_2$ 、 $Bi_2O_3$ 、 $Fe_2O_3$ のいずれの薄膜形成にも、酸化チタン及び酸化亜鉛を設ける前記の方法を用いることができる。すなわち、①上記光触媒性金属酸化物の微粒子の分散物を印刷版の原板上に塗設する方法、②塗設したのち焼成してバインダーを減量或いは除去する方法、③印刷版の原板上に上記酸化物を各種の真空薄膜法で膜形成する方法、④例えば金属元素のアルコレートのような有機化合物を原板上に塗布したのち、加水分解させ、さらに焼成酸化を施して適当な厚みの金属薄膜とする方法、⑤上記金属を含む塩酸塩、硝酸塩などの水溶液を加熱スプレーする方法など、既知の任意の方法を用いることができる。

#### 【0043】

例えば、上記①、②の塗設方法によってチタン酸バリウム微粒子を塗設するには、チタン酸バリウムとシリコンの混合分散物を塗布して表面層を形成させる方法、チタン酸バリウムとオルガノポリシロキサンまたはそのモノマーとの混合物を塗布する方法などがある。また、酸化チタンの項で述べたように、酸化物層の中に酸化物と共存できるポリマーバインダーに分散して塗布した後、焼成して酸化物層とすることもできる。酸化物微粒子のバインダーとして好ましいポリマーの例は、酸化チタン層の項で述べたものと同じである。

この方法によって、チタン酸バリウム以外にチタン酸マグネシウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム又はそれらの分子間化合物、混合物も同様に薄膜形成可能である。

#### 【0044】

同様にして上記①、②の塗設方法によって $CsLa_2NbTi_2O_{10}$ 微粒子を

塗設することも可能である。 $\text{CsLa}_2\text{NbTi}_2\text{O}_{10}$ 微粒子は、その化学量論に対応する $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NbO}_5$ ,  $\text{TiO}_2$ を乳鉢で微粉碎して、白金るつぽに入れ、 $130^\circ\text{C}$ で5時間焼成し、それを冷却してから乳鉢に入れて数ミクロン以下の微粒子に粉碎する。この $\text{CsLa}_2\text{NbTi}_2\text{O}_{10}$ 微粒子を前記のチタン酸バリウムと同様にバインダーの中に分散し、塗布して薄膜を形成した。この方法は、 $\text{CsLa}_2\text{NbTi}_2\text{O}_{10}$ 型微粒子に限らず、 $\text{HCa}_{1.5}\text{La}_{0.5}\text{Nb}_{2.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_{10}$ ,  $\text{HLa}_2\text{NbTi}_2\text{O}_{10}$ など前述の $\text{AB}_{2-x}\text{C}_x\text{D}_{3-x}\text{E}_x\text{O}_{10}$  ( $0 \leq x \leq 2$ ) に適用される。

## 【0045】

上記③の真空薄膜形成法を用いた光触媒性金属酸化物層の形成方法としては、一般的にはスパッタリング法あるいは真空薄膜形成法が用いられる。スパッタリング法では、あらかじめ単一もしくは複合型の酸化物ターゲットを準備する。例えば、チタン酸バリウムターゲットを用いて蒸着膜用の支持体の温度を $450^\circ\text{C}$ 以上に保ち、アルゴン／酸素混合雰囲気中でRFスパッタリングを行うことによりチタン酸バリウム結晶薄膜が得られる。結晶性の制御には必要に応じてポストアニーリングを $300 \sim 900^\circ\text{C}$ で行えばよい。本方法は前述の $\text{RTiO}_3$  (Rはアルカリ土類金属原子)をはじめ他の前記光触媒性金属酸化物にも、結晶制御に最適な基板温度を調整すれば同様の考え方で薄膜形成が可能である。

例えば酸化錫薄膜を設ける場合には基板温度 $120^\circ\text{C}$ 、アルゴン／酸素比50／50の混合雰囲気中でRFスパッタリングを行うことにより酸化錫結晶の本目的に沿う薄膜が得られる。

## 【0046】

上記④の金属アルコレートを用いる方法も、バインダーを使用しないで目的の薄膜形成が可能な方法である。チタン酸バリウムの薄膜を形成するにはバリウムエトキシドとチタニウムブトキシドの混合アルコール溶液を表面に $\text{SiO}_2$ を有するシリコン基板上に塗布し、その表面を加水分解したのち、 $200^\circ\text{C}$ 以上に加熱してチタン酸バリウムの薄膜を形成することが可能である。本方式の方法も前述した他の $\text{RTiO}_3$  (Rはアルカリ土類金属原子)、 $\text{AB}_{2-x}\text{C}_x\text{D}_{3-x}\text{E}_x\text{O}_{10}$  (A, B, C, D, Eはそれぞれ前記の定義の内容を表す)、 $\text{SnO}_2$ ,

$\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  及び  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  の薄膜形成に適用することができる。

【0047】

上記⑤によって光触媒性を発現する金属酸化物薄膜を形成させる方法も、バインダーを含まない系の薄膜の形成が可能である。 $\text{SnO}_2$  の薄膜を形成するには  $\text{SnCl}_4$  の塩酸水溶液を  $200^\circ\text{C}$  以上に加熱した石英又は結晶性ガラス表面に吹きつけて薄膜を生成することができる。本方式も、 $\text{SnO}_2$  薄膜のほか、前述した  $\text{RTiO}_3$  (Rはアルカリ土類金属原子)、 $\text{AB}_{2-x}\text{C}_x\text{D}_{3-x}\text{E}_x\text{O}_{10}$  (A, B, C, D, Eはそれぞれ前記の定義の内容を表す)、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$  及び  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  のいずれの薄膜形成にも適用することができる。

【0048】

金属酸化物薄膜の厚みは、上記のいずれの場合も  $0.1 \sim 10000 \text{ nm}$  がよく、好ましくは  $1 \sim 1000 \text{ nm}$  である。さらに好ましくは  $300 \text{ nm}$  以下として光干渉の歪みを防ぐのがよい。また、光活性化作用を十分に発現させるには厚みが  $5 \text{ nm}$  以上あることが好都合である。

【0049】

バインダーを使用した場合の上記光触媒性金属酸化物の薄層において、金属酸化物の体積率は  $50 \sim 100\%$  であり、好ましくは  $90\%$  以上を酸化物が占めるのがよく、さらに好ましくは酸化物の連続層つまり実質的に  $100\%$  であるのがよい。

【0050】

次に本発明に使用する印刷用原板の形態について述べる。

本発明に係わる印刷原板は、いろいろの形態と材料を用いることができる。例えば、光触媒性物質の薄層を印刷機の版胴の基体表面に蒸着、浸漬あるいは塗布するなど上記した方法で直接版胴表面に設ける方法を用いることができる。

また、勿論版胴上で製版する上記形態以外に、一般的に行われているように、製版を行った印刷版を輪転式あるいは平台式印刷機に装着する形態を採ってもよい。

## 【0051】

光触媒性物質が支持体上に設けられる場合、使用される支持体は、疎水性発現温度でも熱分解せず、寸度的にも安定な板状物であり、アルミニウム板、SUS鋼板、ニッケル板、銅板などの金属板が好ましく、特に可撓性（フレキシブル）の金属板を用いることが好ましい。また、ポリエステル類やセルローズエステル類などのフレキシブルなプラスチック支持体も用いることが出来る。防水加工紙、ポリエチレン積層紙、含浸紙などの支持体上に酸化物層を設けてもよく、それを印刷版として使用してもよい。

## 【0052】

具体的には、紙、プラスチックシート（例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリイミド等のシート）がラミネートされた紙、金属板（例えば、アルミニウム、亜鉛、銅、ステンレス等）、プラスチックフィルム（例えば、二酢酸セルロース、三酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酪酸セルロース、酢酸酪酸セルロース、硝酸セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリイミド、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリビニルアセタール等）、上記のごとき金属がラミネート、もしくは蒸着された紙、もしくはプラスチックフィルム等が挙げられる。

## 【0053】

好ましい支持体は、ポリエステルフィルム、ポリイミドフィルム、アルミニウム、又は印刷版上で腐食しにくいSUS板であり、その中でも寸法安定性がよく、比較的安価であるアルミニウム板と、製版工程における加熱操作に対して安定性の高いポリイミドフィルムは特に好ましい。

## 【0054】

好適なポリイミドフィルムは、ピロメリット酸無水物とm-フェニレンジアミンを重合させたのち、環状イミド化したポリイミド樹脂フィルムであり、このフィルムは市販されている（例えば、東レ・デュポン社製の「カプトン」）。

## 【0055】

好適なアルミニウム板は、純アルミニウム板およびアルミニウムを主成分とし、微量の異元素を含む合金板であり、更にアルミニウムがラミネートもしくは蒸

着されたプラスチックフィルムでもよい。アルミニウム合金に含まれる異元素には、ケイ素、鉄、マンガン、銅、マグネシウム、クロム、亜鉛、ビスマス、ニッケル、チタンなどがある。合金中の異元素の含有量は高々 1 0 重量% 以下である。本発明において特に好適なアルミニウムは、純アルミニウムであるが、完全に純粋なアルミニウムは精錬技術上製造が困難であるので、僅かに異元素を含有するものでもよい。このように本発明に適用されるアルミニウム板は、その組成が特定されるものではなく、従来より公知公用の素材のアルミニウム板を適宜に利用することができる。本発明で用いられる金属支持体の厚みはおよそ 0. 1 mm ~ 0. 6 mm 程度、好ましくは 0. 1 5 mm ~ 0. 4 mm、特に好ましくは 0. 2 mm ~ 0. 3 mm であり、プラスチックや加工紙などその他の支持体の厚みはおよそ 0. 1 mm ~ 2. 0 mm 程度、好ましくは 0. 2 mm ~ 1. 0 mm である。

## 【 0 0 5 6 】

アルミニウム支持体を用いる場合は、表面を粗面化して用いることが好ましい。その場合、所望により、粗面化に先立って表面の圧延油を除去するための、例えば界面活性剤、有機溶剤またはアルカリ性水溶液などによる脱脂処理が行われる。

アルミニウム板の表面の粗面化処理は、種々の方法により行われるが、例えば、機械的に粗面化する方法、電気化学的に表面を溶解粗面化する方法および化学的に表面を選択溶解させる方法により行われる。機械的方法としては、ボール研磨法、ブラシ研磨法、ブラスト研磨法、バフ研磨法などの公知の方法を用いることができる。また、電気化学的な粗面化法としては塩酸または硝酸電解液中で交流または直流により行うなど公知の方法を利用することができる。また、粗面化されたアルミニウム板は、必要に応じてアルカリエッチング処理および中和処理された後、所望により表面の保水性や耐摩耗性を高めるために陽極酸化処理が施される。陽極酸化の電解質の濃度は電解質の種類によって適宜決められる。

## 【 0 0 5 7 】

陽極酸化の処理条件は、用いる電解質により種々変わるので一概に特定し得ないが、一般的には電解質の濃度が 1 ~ 8 0 重量% 溶液、液温は 5 ~ 7 0 °C、電流密度 5 ~ 6 0 A / dm<sup>2</sup>、電圧 1 ~ 1 0 0 V、電解時間 1 0 秒 ~ 5 分の範囲であれば

適当である。

陽極酸化皮膜の量が  $1.0 \text{ g/m}^2$  より少ないと、耐刷性が不十分であったり、平板印刷版の非画像部に傷が付き易くなって、印刷時に傷の部分にインキが付着するいわゆる「傷汚れ」が生じ易くなる。

【0058】

## II 製版過程

### 〔全面疎水化〕

印刷用原板は、はじめに全面疎水化される。多くの光触媒性金属酸化物は、例えば  $80 \sim 140^\circ \text{C}$  程度の高温に加熱されることによって疎水化されることは、特開平 11-174665 号、同 11-138970 号、同 11-143055 号公報などに開示されているが、本発明においては、画像部と非画像部の識別性を一層向上させるために、疎水性の物質の皮膜を印刷原板の全面に設ける全面疎水化処理による一層強固な疎水化を行う。それに用いる疎水性皮膜形成用の物質を疎水化剤と呼ぶ。

始めに疎水化剤について、つぎに疎水化の方法について説明する。

【0059】

### （疎水化剤）

本発明において、「疎水性」とは、親水・親油材料の表面の水滴接触角よりも大きい水滴接触角を指しており、水滴接触角が  $60$  度以上、好ましくは  $70$  度以上であることを意味する。

疎水化剤は、上記の意味で疎水性であって、かつ皮膜を形成できる材料であり、広い範囲で選択することができる。

本発明の疎水化剤の目的に適合する化合物は、有機低分子化合物、有機珪素化合物及び有機高分子化合物の中に見いだされる。

【0060】

### 1) 有機低分子化合物

疎水化剤として本発明に用いられる有機低分子化合物は、①  $25^\circ \text{C}$  における水  $100 \text{ g}$  への溶解度が  $2 \text{ g}$  以下であるか、②有機概念図における有機性／無機性の比が  $0.7$  以上であるかの少なくともいずれかに相当する有機高分子化合物で

あり、その両方を用いることも好ましい態様である。ここで、低分子化合物と呼んでいるのは沸点又は融点を有する化合物という意味で用いており、そのような化合物を通常分子量は2000以下、多くは1000以下である。

## 【0061】

25℃における水100gへの溶解度が2g以下であることは、印刷版としての要件でもあるが、疎水性であるための要件でもあることが経験的に判っている。

## 【0062】

有機概念図は、化合物の有機性及び無機性の程度を示すのに实际的で簡便な実用尺度であり、その詳細については、田中善生著「有機概念図」（三共出版社、1983年初版刊行）の1～31頁に詳記されている。有機概念図上の上記の範囲の有機化合物が疎水性化を促進する作用を持つ理由は不明であるが、この範囲の化合物は、有機性が比較的大きい化合物であり、複合粒子近傍を疎水性にする。有機概念図における有機性が100以上でその上限についての制約はとくにないが、通常100～1200、好ましくは100～800であり、その有機性／無機性の比が0.7～無限大（すなわち無機性が0）、好ましくは0.9～10の範囲に入る有機化合物である。

## 【0063】

この水への溶解度あるいは有機概念図における有機性／無機性比を有する有機低分子化合物は、具体的には脂肪族及び芳香族炭化水素、脂肪族及び芳香族カルボン酸、脂肪族及び芳香族アルコール、脂肪族及び芳香族エステル、脂肪族及び芳香族エーテル、有機アミン類、有機珪素化合物、また、印刷用インキに添加できることが知られている各種溶剤や可塑剤類の中に見られる。

## 【0064】

好ましい脂肪族炭化水素は、炭素数8～30の、より好ましくは炭素数8～20の脂肪族炭化水素であり、好ましい芳香族炭化水素は、炭素数6～40の、より好ましくは炭素数6～20の芳香族炭化水素である。好ましい脂肪族アルコールは、炭素数4～30の、より好ましくは炭素数6～18の脂肪族アルコールであり、好ましい芳香族アルコールは、炭素数6～30の、より好ましくは炭素数

6～18の芳香族アルコールである。好ましい脂肪族カルボン酸は、炭素数4～24の脂肪族カルボン酸であり、より好ましくは炭素数6～20の脂肪族モノカルボン酸及び炭素数4～12の脂肪族ポリカルボン酸であり、また、好ましい芳香族カルボン酸は、炭素数6～30の、より好ましくは炭素数6～18の芳香族カルボン酸である。好ましい脂肪族エステルは、炭素数2～30の、より好ましくは炭素数2～18の脂肪酸エステルであり、好ましい芳香族エステルは、炭素数8～30の、より好ましくは炭素数8～18の芳香族カルボン酸エステルである。好ましい脂肪族エーテルは、炭素数8～36の、より好ましくは炭素数8～18の芳香族エーテルであり、好ましい芳香族エーテルは、炭素数7～30の、より好ましくは炭素数7～18の芳香族エーテルである。そのほか、炭素数7～30の、より好ましくは炭素数7～18の脂肪族あるいは芳香族アミドも用いることができる。

## 【0065】

具体例としては、2, 2, 4-トリメチルペンタン（イソオクタン）、n-ノナン、n-デカン、n-ヘキサデカン、オクタデカン、エイコサン、メチルヘプタン、2, 2-ジメチルヘキサン、2-メチルオクタンなどの脂肪族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレン、クメン、ナフタレン、アントラセン、スチレンなどの芳香族炭化水素；ドデシルアルコール、オクチルアルコール、n-オクタデシルアルコール、2-オクタノール、ラウリルアルコール1価アルコール；ヘキシレングリコール、ジプロピレングリコールなどの多価アルコール；ベンジルアルコール、4-ヒドロキシトルエン、フェネチルアルコール、1-ナフトール、2-ナフトール、カテコール、フェノールなどの芳香族アルコール；酪酸、カプロン酸、アクリル酸、クロトン酸、カプリン酸、ステアリン酸、オレイン酸などの脂肪族1価カルボン酸；安息香酸、2-メチル安息香酸、4-メチル安息香酸などの芳香族カルボン酸；酢酸エチル、酢酸イソブチル、酢酸-n-ブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、酪酸メチル、アクリル酸メチル、しゅう酸ジメチル、琥珀酸ジメチル、クロトン酸メチルなどの脂肪族エステル；安息香酸メチル、2-メチル安息香酸メチルなどの芳香族カルボン酸エステル；イミダゾール、2, 2-ジメチルイミダゾール、4-メチルイミダゾール、インダ



ゾール、ベンゾイミダゾール、シクロヘキシルアミン、ヘキサメチレンテトラミン、トリエチレンテトラミン、オクチルアミン、フェネチルアミンなどの有機アミン；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ベンゾフェノンなどのケトン類、メトキシベンゼン、エトキシベンゼン、メトキシトルエン、ラウリルメチルエーテル、ステアリルメチルエーテルなどのエーテル及びステアリルアミド、ベンゾイルアミド、アセトアミドなどのアミド類が挙げられる。そのほか、沸点が前記の好ましい範囲にあるエチレングリコールモノエチルエーテル、シクロヘキサノン、ブチルセロソルブ、セロソルブアセテートなどの有機溶剤も使用することができる。

## 【0066】

また、印刷用インキの成分であるアマニ油、大豆油、けし油、サフラワー油などの油脂類、燐酸トリブチル、燐酸トリクレシル、フタル酸ジブチル、ラウリン酸ブチル、フタル酸ジオクチル、パラフィンワックスなどの可塑剤も挙げられる。

## 【0067】

また、長鎖脂肪酸と長鎖一価アルコールのエステル、すなわちワックスも、疎水性で適当に低融点であって、光熱変換性の微粒子の近傍で光照射によって生じた熱によって融解してその領域を疎水性化する好ましい低分子有機化合物である。ワックスは、50～200℃で溶融するものが好ましく、その例としては、原料などによってカルナバワックス、カスターワックス、マイクロクリスタリンワックス、パラフィンワックス、セラックろう、パームろう、蜜ろう等と呼ばれているいずれをも用いることができる。ワックス類のほかに、オレイン酸、ステアリン酸、パルミチン酸などの固体酸；ベヘン酸銀、ステアリン酸カルシウム、パルミチン酸マグネシウムなどの長鎖脂肪酸の金属塩などの微粒子分散物も用いることができる。

## 【0068】

有機低分子化合物の中でもペルフルオロ化合物は、疎水化を効果的に行うので好都合である。好ましいペリフルオロ化合物としては、下記の化合物が挙げられる。

ペルフルオロ酢酸、ペルフルオロ酪酸、ペルフルオロバレリン酸、ペルフルオロカプリン酸、ペルフルオロヘプタン酸、ペルフルオロカプロン酸、ペルフルオロカプリル酸などのペルフルオロ脂肪族カルボン酸；ペルフルオロヘキサン、ペルフルオロオクタン、ペルフルオロトリプロピルアミン、ペルフルオロトリブチルアミン、ペルフルオロヘキシルエーテル、ペルフルオロドデカンなどのペルフルオロ炭化水素；ペルフルオロブタノール、ペルフルオロペンタノール、ペルフルオロヘキサノール、ペルフルオロオクタノール、ペルフルオロドデシルアルコールなどのペルフルオロ脂肪族アルコール。

## 【 0 0 6 9 】

## 2) 有機珪素化合物

好ましい有機珪素化合物は、印刷原板の親水・親油材料を含有する層の表面を効果的に疎水化する疎水化剤である。この目的に用いられる有機珪素化合物としては、オルガノポリシロキサン、オルガノシラン及びフッ素含有珪素化合物を挙げることができる。

## a. オルガノポリシロキサン

リ オルガノポリシロキサンは、ジメチルシリコーンオイル、メチルフェニルシリコーンオイルなどで代表される化合物であり、とくに重合度が 1 2 以下のオルガノポリシロキサン類が好ましい。これらの好ましいオルガノポリシロキサンはシロキサン結合単位当たり 1 ～ 2 個の有機基が結合しており、その有機基は、炭素数が 1 ～ 1 8 のアルキル基及びアルコキシ基、炭素数が 2 ～ 1 8 のアルケニル基及びアルキニル基、炭素数が 6 ～ 1 8 のアリール基、炭素数が 7 ～ 1 8 のアラルキル基、炭素数が 5 ～ 2 0 の脂環式基である。また、これらの有機置換基には、さらにハロゲン原子、カルボキシ基、ヒドロキシ基が置換してもよい。また、上記のアリール基、アラルキル基、脂環式基には、上記の炭素数の範囲でメチル基、エチル基又はプロピル基などの低級アルキル基がさらに置換していてもよい。

## 【 0 0 7 0 】

本発明に使用できる好ましい有機珪素化合物の具体例は、下記の化合物であるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

好ましいポリオルガノシロキサン類としては、①炭素数1～5のアルキル基を有するジアルキルシロキサン基、②炭素数1～5のアルコキシ基を有するジアルコキシシロキサン基、③炭素数1～5のアルコキシ基とフェニル基を有するアルコキシフェニルシロキサン基及び④エトキシメトキシシロキサン基又はメトキシエトキシシロキサン基のうち、少なくとも一つを繰り返し単位として含み、重合度が2～12、より好ましくは2～10のポリオルガノシロキサンである。また、その末端基は、炭素数1～5のアルキル基、アミノ基、ヒドロキシ基、炭素数1～5のヒドロキアルキル基又は炭素数1～5のアルコキシ基である。より好ましい末端基は、メチル基、エチル基、イソプロピル基、n-プロピル基、n-ブチル基、t-ブチル基、メトキシ基及びエトキシ基である。

その中でも好ましいシロキサン化合物は、重合度が2～10のジメチルポリシロキサン、重合度が2～10のジメチルシロキサンのメチルフェニルシロキサン共重合物、重合度が2～8のジメチルシロキサンのジフェニルシロキサン共重合物、重合度が2～8のジメチルシロキサンのモノメチルシロキサン共重合物でこれらのポリシロキサン化合物の末端はトリメチルシラン基である。そのほか、1, 3-ビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン、1, 5-ビス(3-アミノプロピル)ヘキサメチルトリシロキサン、1, 3-ジブチル-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、1, 5-ジブチル-1, 1, 3, 3, 5, 5-ヘキサエチルトリシロキサン、1, 1, 3, 3, 5, 5-ヘキサエチル-1, 5-ジクロロトリシロキサン、3-(3, 3, 3-トリフルオロプロピル)-1, 1, 3, 3, 5, 5, 5-ヘプタメチルトリシロキサン、デカメチルテトラシロキサンなどが挙げられる。

#### 【0071】

特に好ましい汎用化合物として、いわゆるシリコンオイルがあり、ジメチルシリコンオイル（市販品では、例えばシリコンKF96（信越化学工業（株）製）、メチルフェニルシリコンオイル（市販品では、例えばシリコンKF50（信越化学工業（株）製）、メチルヒドロジェンシリコンオイル（市販品では、例えばシリコンKF99（信越化学工業（株）製）が挙げられる。

#### 【0072】

## b. オルガノシラン

疎水化剤として用いることができるオルガノシラン化合物としては、*n*-デシルトリメトキシシラン、*n*-デシルトリ-*t*-ブトキシシラン、*n*-オクタデシルトリメトキシシラン、*n*-オクタデシルトリエトキシシラン、ジメトキシジエトキシシランなどのシラン化合物も挙げることができる。

【0073】

## c. フッ素含有有機珪素化合物

フッ素含有有機基を置換基として有するシラン、シラノール及びシロキサン化合物も疎水化剤として用いることができる。

好ましいフッ素含有有機珪素化合物には、ポリフルオロアルキル基（3、3、3-トリフルオロプロピル基、トリフルオロメチル基、トリフルオロブチル基、トリフルオロエチル基、トリフルオロペンチル基、3、3、4、4、5、5、6、6-ノナフルオロヘキシル基）、トリフルオロアシロキシ基（トリフルオロアセトキシ基、2、2、2-トリフルオロエトキシ基）、トリフルオロアシル基（トリフルオロアセチル基）、トリフルオロアルキルスルホン基（トリフルオロメタンスルホン基、3、3、3-トリフルオロプロピルスルホン基）を有機置換基として有するシラン、シラノール及びシロキサン化合物が挙げられる。

【0074】

具体例としては、メチル-3、3、3-トリフルオロプロピルジクロロシラン、トリメチルシリルトリフルオロメタンスルフォネート、トリフルオロアセトキシトリメチルシラン、3、3、4、4、5、5、6、6、6-ノナフルオロヘキシルトリクロロシラン、ジメトキシメチル-3、3、3-トリフルオロプロピルシラン、3、3、3-トリフルオロプロピルシラン-トリメトキシシラン、3、3、4、4、5、5、6、6、6-ノナフルオロヘキシルメチルジクロロシラン、3-トリフルオロアセトキシトリメトキシシラン、1、3、5-トリス（3、3、3-トリフルオロプロピル）-1、3、5-トリメチルシクロトリシロキサン、1、3、5、7-テトラキス（3、3、3-トリフルオロプロピル）-1、3、5、7-テトラメチルシクロテトラシロキサン、1、1、3、5、5-ペン

タ(3, 3, 3-トリフルオロプロピル)-1, 3, 5-トリメチルトリシロキサン、1, 1, 3, 5, 7, 7-ヘキサ(3, 3, 3-トリフルオロプロピル)-1, 3, 5, 7-テトラメチルテトラシロキサン、メチル-3, 3, 3-トリフルオロプロピルシランジオール、3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 6-ノナフルオロヘキシルシラントリオール、3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 6-ノナフルオロヘキシルメチルシランジオール、ペンタフルオロエトキシシラントリオール、トリフルオロメチルシラントリオール、3, 3, 3-トリフルオロプロピルオトキシシラントリオール。

好ましい化合物は、メチル-3, 3, 3-トリフルオロプロピルジクロロシラン、3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 6-ノナフルオロヘキシルトリクロロシラン、3, 3, 3-トリフルオロプロピルシラントリメトキシシラン、3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 6-ノナフルオロヘキシルメチルジクロロシラン、1, 3, 5-トリス(3, 3, 3-トリフルオロプロピル)-1, 3, 5-トリメチルシクロトリシロキサン、メチル-3, 3, 3-トリフルオロプロピルシランジオール、3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 6-ノナフルオロヘキシルシラントリオール、3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 6-ノナフルオロヘキシルメチルシランジオール、ペンタフルオロエトキシシラントリオール、トリフルオロメチルシラントリオール、3, 3, 3-トリフルオロプロピルオトキシシラントリオール。

これらの有機珪素化合物は、市販されており、たとえば信越化学工業(株)から入手できる。又は入手したクロロシランを加水分解してシラノールとしたり、あるいは、加水分解縮合によってポリオルガノシロキンを合成できる。

【0075】

### 3) 有機高分子化合物

上記した溶解度又は吸水性の条件を満たす好ましい有機高分子化合物は、共存する低分子有機化合物に溶解可能又はそれ自体が熱可塑性の疎水性高分子化合物であり、例えば、ポリ塩化ビニル、ポリビニルアセテート、ポリビニルフェノール、ポリビニルハロゲン化フェノール、ポリビニルホルマール、ポリビニルアセタール、ポリビニルブチラール、ポリアミド、ポリウレタン、ポリウレア、ポリ

イミド、ポリカーボネート、エポキシ樹脂、フェノール、ノボラック、又はレゾールフェノール類とアルデヒド又はケトンとの縮合樹脂、ポリ塩化ビニリデン、ポリスチレン、アクリル系共重合樹脂などが挙げられる。

## 【0076】

好ましい化合物の一つは、必ずしも熱可塑性ではないが、有機低分子化合物通うのフェノールノボラック樹脂又はレゾール樹脂であり、フェノール、クレゾール（*m*-クレゾール、*p*-クレゾール、*m/p*混合クレゾール）、フェノール／クレゾール（*m*-クレゾール、*p*-クレゾール、*m/p*混合クレゾール）、フェノール変性キシレン、*tert*-ブチルフェノール、オクチルフェノール、レゾルシノール、ピロガロール、カテコール、クロロフェノール（*m*-Cl、*p*-Cl）、ブロモフェノール（*m*-Br、*p*-Br）、サリチル酸、フロログルシノールなどのホルムアルデヒドとの縮合のノボラック樹脂及びレゾール樹脂、さらに上記フェノール類化合物とアセトンとの縮合樹脂などが挙げられる。

## 【0077】

その他の好適な高分子化合物として以下（A）～（L）に示すモノマーをその構成単位とする通常1万～20万の分子量を持つ重合体及び共重合体を挙げることができる。共重合体の場合、その構成比率は共重合可能でかた共重合体が疎水性であるかぎり任意である。

（A）芳香族水酸基を有するアクリルアミド類、メタクリルアミド類、アクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類およびヒドロキシスチレン類、例えばN-（4-ヒドロキシフェニル）アクリルアミドまたはN-（4-ヒドロキシフェニル）メタクリルアミド、*o*-、*m*-および*p*-ヒドロキシスチレン、*o*-、*m*-および*p*-ヒドロキシフェニルアクリレートまたはメタクリレート、

（B）脂肪族水酸基を有するアクリル酸エステル類およびメタクリル酸エステル類、例えば、2-ヒドロキシエチルアクリレートまたは2-ヒドロキシエチルメタクリレート、

（C）アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸アミル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸フェニル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸-

2-クロロエチル、アクリル酸4-ヒドロキシブチル、グリシジルアクリレート、N-ジメチルアミノエチルアクリレートなどの（置換）アクリル酸エステル、

(D) メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸アミル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸-2-クロロエチル、メタクリル酸4-ヒドロキシブチル、グリシジルメタクリレート、N-ジメチルアミノエチルメタクリレートなどの（置換）メタクリル酸エステル、

【0078】

(E) アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N-エチルメタクリルアミド、N-ヘキシルアクリルアミド、N-ヘキシルメタクリルアミド、N-シクロヘキシルアクリルアミド、N-シクロヘキシルメタクリルアミド、N-ヒドロキシエチルアクリルアミド、N-ヒドロキシエチルメタクリルアミド、N-フェニルアクリルアミド、N-フェニルメタクリルアミド、N-ベンジルアクリルアミド、N-ベンジルメタクリルアミド、N-ニトロフェニルアクリルアミド、N-ニトロフェニルメタクリルアミド、N-エチル-N-フェニルアクリルアミドおよびN-エチル-N-フェニルメタクリルアミドなどのアクリルアミドもしくはメタクリルアミド、

【0079】

(F) エチルビニルエーテル、2-クロロエチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、フェニルビニルエーテルなどのビニルエーテル類、

(G) ビニルアセテート、ビニルクロロアセテート、ビニルブチレート、安息香酸ビニルなどのビニルエステル類、

(H) スチレン、メチルスチレン、クロロメチルスチレンなどのスチレン類、

(I) メチルビニルケトン、エチルビニルケトン、プロピルビニルケトン、フェニルビニルケトンなどのビニルケトン類、

(J) エチレン、プロピレン、イソブチレン、ブタジエン、イソプレンなどのオ

レフィン類、

【0080】

(K) N-ビニルピロリドン、N-ビニルカルバゾール、4-ビニルピリジン、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなど、

(L) N-(*o*-アミノスルホニルフェニル) アクリルアミド、N-(*m*-アミノスルホニルフェニル) アクリルアミド、N-(*p*-アミノスルホニルフェニル) アクリルアミド、N-[1-(3-アミノスルホニル) ナフチル] アクリルアミド、N-(2-アミノスルホニルエチル) アクリルアミドなどのアクリルアミド類、N-(*o*-アミノスルホニルフェニル) メタクリルアミド、N-(*m*-アミノスルホニルフェニル) メタクリルアミド、N-(*p*-アミノスルホニルフェニル) メタクリルアミド、N-[1-(3-アミノスルホニル) ナフチル] メタクリルアミド、N-(2-アミノスルホニルエチル) メタクリルアミドなどのメタクリルアミド類、また、*o*-アミノスルホニルフェニルアクリレート、*m*-アミノスルホニルフェニルアクリレート、*p*-アミノスルホニルフェニルアクリレート、1-(3-アミノスルホニルフェニルナフチル) アクリレートなどのアクリル酸エステル類などの不飽和スルホンアミド、*o*-アミノスルホニルフェニルメタクリレート、*m*-アミノスルホニルフェニルメタクリレート、*p*-アミノスルホニルフェニルメタクリレート、1-(3-アミノスルホニルフェニルナフチル) メタクリレートなどのメタクリル酸エステル類などの不飽和スルホンアミド。

【0081】

これらの有機高分子化合物は、重量平均分子量が500～20000、数平均分子量が200～60000であることが好ましい。

【0082】

疎水化剤は、有機低分子化合物のみ、有機珪素化合物のみ、あるいは高分子有機化合物のみで構成されていてもよいが、それらの二種あるいは三種類を含んでいてもよく、さらに両者の親和性を高めるなどの目的の第3成分を含んでいてもよい。

【0083】



そのほか、疎水化剤の層を設ける際に、溶液や分散液とするためにエチレングリコールモノエチルエーテル、シクロヘキサノン、メチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、セロソルブアセテート、1, 4-ジオキサン、ジメチルホルムアミド、アクリロニトリルなどの有機溶剤も使用することができる。

## 【 0 0 8 4 】

## (疎水化の方法)

疎水化剤の層を親水・親油材料を含む層の上に設けるには、塗り付け処理、スプレー処理、気化・凝縮法、気体接触法、浸漬処理など公知のいずれの方法、方式をも用いることができる。

## a. 塗り付け処理

塗り付け処理は、液体及び固体状の疎水化剤に適用できる疎水層の付与方法であり、疎水化剤が液体の場合は、直接塗り付けてもよく、また固体の場合や、液体であっても場合により、適当な溶剤に溶解あるいは分散したりして液状として塗り付け処理を行う。

塗り付け処理の方法としては、グラビア塗布、リバース塗布、ホッパー塗布、スリット塗布などの塗布現像方式など公知の方法が適用できる。また、疎水化剤を担持した媒体を介して原板上に塗り付け皮膜を形成させるシート処理が好ましい方式の一つである。この方法には特登 2 6 5 5 3 3 7 号に記載の方法を挙げることができる。疎水化剤を担持する媒体には、フェルト、織物、スリットや細孔を有する金属などを用いることができる。この中でも特開平 8 - 2 9 0 0 8 8 号、同 8 - 2 9 0 0 8 7 号、同 9 - 1 3 8 4 9 3 号公報に記載されているスポンジなどによる処理液塗り付けの方法を好ましく適用できる。

## 【 0 0 8 5 】

塗り付け処理の好ましい塗り付け量は、疎水化剤の濃度などによって異なるが、通常  $10 \sim 100 \text{ ml/m}^2$ 、好ましくは  $15 \sim 50 \text{ ml/m}^2$  である。

## 【 0 0 8 6 】

## b. スプレー処理

スプレー処理すなわち噴霧処理は、塗り付け処理に記したと同様に液状あるいは分散液状にした疎水化剤又は疎水化剤溶液を原板表面に噴霧することによって

疎水化を行う方法である。また、噴霧液量を必要供給液量以上として適用表面を流下する余分の疎水化剤あるいは疎水化剤溶液を循環させて再利用してもよい。疎水化剤あるいは疎水化剤溶液の噴霧方法、方式、ノズルの数や形状を問わず、また単一の可動ノズルを移動させながら噴霧しても、複数の固定ノズルを用いて噴霧してもよい。また、印刷原板を固定してノズルを移動させながら噴霧しても、ノズルを固定して印刷原板を移動させながら噴霧してもよい。このなかでも特開平 8 - 1 2 3 0 0 1 号、同 9 - 1 6 0 2 0 8 号、同 9 - 1 7 9 2 7 2 号公報に記載されている疎水化剤あるいは疎水化剤溶液を噴射する複数のノズル孔が一定の間隔で原板の搬送方向と交差する方向に沿って直線状に並べられたノズルとこのノズルを搬送経路上の原板に向かって変移させるアクチュエーターとを有する疎水化剤塗り付け装置によって疎水化剤あるいは疎水化剤溶液を噴霧する方法がとくに好ましい。

【 0 0 8 7 】

#### c. 気化・凝縮法

気体接触法は、昇華性の固体疎水化剤あるいは揮発性の疎水化剤や蒸発しやすい疎水化剤溶液を加熱して気化し、印刷原板表面に接触させて疎水化剤の皮膜を凝縮形成させる方法である。

この方法に好都合な効果をもつ好ましい有機化合物は、温度 4 0 0 °C における蒸気圧が少なくとも 1 mmHg で、かつ蒸気圧が 1 mmHg となる温度において安定な有機化合物である。つまり、この程度の蒸気圧を有している有機化合物が加熱雰囲気中に存在すると親水性と疎水性の識別性の向上が引き起こされる。より好ましくは、温度 3 0 0 °C における蒸気圧が少なくとも 1 mmHg で、かつ蒸気圧が 1 mmHg となる温度において安定な有機化合物である。さらに好ましくは、沸点が 3 0 ~ 4 0 0 °C にあって、かつ 3 0 ~ 4 0 0 °C の温度範囲で安定な有機化合物であり、中でも好ましい沸点範囲は 5 0 ~ 3 5 0 °C である。

【 0 0 8 8 】

疎水化剤の気化のための加熱を行うには、原板表面に接するように設けられた加熱部の外套内に疎水化剤充填容器を置いて、加熱時間中に疎水化剤の蒸気を外套内に存在させるのがよい。また、有機化合物を含浸させた紙、布、ゼオライト

、珪草土などを外套内に挿入して加熱するのもよい。その一実施形態は、のちに図によってさらに説明する。

【 0 0 8 9 】

d. 気体接触法

疎水化剤が気体の場合、とくに前記したフッ素含有有機化合物の場合には、印刷原板をこの気体を含んだ雰囲気の中に置くことによって高度の疎水化を行うことができる。

【 0 0 9 0 】

e. 浸漬法

通常行われているように浸漬槽を設けて印刷原板を浸漬する方法も用いることができる。

【 0 0 9 1 】

〔画像露光〕

全面疎水化された印刷原板は、つづいて所定の原板温度のもとで活性光の像様露光を施すことによって、印刷されるべき画像情報が記録される。

（活性光照射時の原板加熱）

本発明において、活性光の照射の際に原板温度は 4 0 ～ 2 0 0 ° C の範囲に調節される。極性変換速度の迅速化と、さらには親水性強化による識別性の向上も加わる発明の効果が、この範囲において認められるが、4 0 ～ 1 4 0 ° C においてさらにさらに効果が顕著に現れる。温度が 4 0 ° C よりも低ければこの効果は実質的に消滅し、また 2 0 0 ° C を超える温度では、前記したように画像部と非画像部の識別性の低下が生じることが多く、实际的ではなくなる。

【 0 0 9 2 】

原板の温度を上記範囲に調節する手段としては、公知の任意の手段を採用することができるが、好ましい加熱手段には、ニクロム線や発熱抵抗体などの電熱加熱器、ニクロム線や発熱抵抗体などの電熱加熱器と組み合わせられた接触加熱用ヒートローラー、赤外線灯、ハロゲン・タングステン灯、赤外線を放射する固体レーザー又は赤外線域の光を放射する半導体レーザー（とくに画像記録層が光熱変換剤を含有する場合）、キセノン放電灯や可視域の光を放射する半導体レーザ

ー（とくに画像記録層が光熱変換剤を含有する場合）、大容量コンデンサーからの放電によってフラッシュ光を発する光・熱変換発熱装置などが用いられる。その中では、電熱加熱器や赤外線灯が疎水性発現温度範囲内への温度の制御が容易であること、均一な加熱面が広く取れること及びコストが安いことにより好ましい。

原板の加熱は、原板の表面から疎水性層を通して光触媒性物質層を直接加熱してもよく、また原板の裏面あるいは版胴の内側から版胴部材や原板支持体を通して間接的に加熱してもよい。好ましい方法は、印刷装置に加熱・温度制御装置が搭載されていて光照射に連動して温度調節が行われる方法である。そのための装置の実施形態については、図 3、5 及び 6 により実施例とともに後に説明する。

#### 【0093】

##### （活性光の照射）

つづいて、上記温度範囲に温度調節され、かつ疎水性化された表面への活性光による像照射について説明する。

原板表面に照射される活性光の光源は、光触媒能を有する物質の感光域の波長の光、すなわち光吸収域に相当する波長の光を発する光源である。例えば光触媒能を有する物質が酸化チタンの場合では、アナターゼ型が 387 nm 以下、ルチル型が 413 nm 以下、酸化亜鉛は 387 nm 以下に、その他の多くの金属酸化物の場合も 250～390 nm の紫外部に感光域を有しており、また、酸化亜鉛の場合は、固有吸収波長域（紫外線領域）のほかに、既知の方法で分光増感を行って適用できる活性光の波長領域を拡げることでもでき、したがって使用される光源は、これらの波長領域の光を発する光源であり、主として紫外線を発する光源といえる。

#### 【0094】

活性光の光触媒作用によって親水性領域の像様の分布を形成させる手段には、面露光方式、走査方式のいずれでもよい。

面露光方式の場合は、一様な光をマスク画像（例えば印刷原稿を現像したリソフィルム）を通して原板上に照射して、照射領域の表面を親水性化する方式である。支持体が透明である場合は、支持体の裏側から支持体とマスク画像を通して

露光することもできる。面露光方式で活性光の照射を行うのに適した光源は、水銀灯、タングステンハロゲンランプ、その他のメタルハライドランプ、キセノン放電灯などである。その露光時間は、上記の露光強度が得られるように露光照度を勘案して決定される。

## 【0095】

好ましい照射光の強さは、光触媒型金属酸化物の画像形成層の性質によって異なり、また活性光の波長、分光分布及び光触媒性物質の光吸収率によっても異なるが、通常はマスク画像（例えば現像済みリスフィルム）で変調する前の面露光強度が  $0.01 \sim 100 \text{ J/cm}^2$ 、好ましくは  $0.02 \sim 10 \text{ J/cm}^2$ 、より好ましくは  $0.05 \sim 5 \text{ J/cm}^2$  である。

## 【0096】

後者、すなわち走査式露光の場合には、画像マスクを使用する代わりにレーザービームを画像で電氣的に変調して原板上を走査する方式が行われる。レーザー光源は、活性光のビームを発振する公知のレーザーを用いることができる。例えば、励起光として発振波長を  $325 \text{ nm}$  に有するヘリウムカドミウムレーザー、発振波長を  $351.1 \sim 363.8 \text{ nm}$  に有する水冷アルゴンレーザー、 $330 \sim 440 \text{ nm}$  に有する硫化亜鉛／カドミウムレーザーなどを用いることができる。さらに、紫外線レーザー、近紫外線レーザー発振が確認されている窒化ガリウムレーザー系では、発振波長を  $360 \sim 440 \text{ nm}$  に有する  $\text{InGaN}$  系量子井戸半導体レーザー及び発振波長を  $360 \sim 430 \text{ nm}$  に有する導波路  $\text{MgO-LiNbO}_3$  反転ドメイン波長変換型のレーザーを使用することもできる。レーザー出力が  $0.01 \sim 300 \text{ W}$  のレーザーで照射をすることができる。また、パルスレーザーを用いる場合には、ピーク出力が  $1000 \text{ W}$ 、好ましくは  $2000 \text{ W}$  のレーザーを照射するのが好ましい。支持体が透明である場合は、支持体の裏側から支持体を通して露光することもできる。

## 【0097】

以上の操作によって、光触媒能を有する印刷原板の表面は、疎水化され、加熱状態で活性光照射を受けて疎水性・親水性の画像状分布が設けられ、現像処理することなく、そのままオフセット印刷工程に送ることができる。

従って通常の公知の平版印刷法に比較して簡易性を中心に多くの利点を有する。すなわち上記したようにアルカリ現像液による化学処理が不要であり、それに伴うワイピング、ブラッシングの操作も不要であり、さらに現像廃液の排出による環境負荷も伴わない。また、上記したような簡易な画像記録手段から容易に印刷を行うことも利点である。

## 【0098】

## 〔印刷準備〕

光触媒能を有する原板から得られた平版印刷版の非画像部は、十分に親水性化しているが、所望により、水洗水、界面活性剤等を含むリンス液、アラビアガムや澱粉誘導体を含む不感脂化液で後処理してもよい。本発明の画像記録材料を印刷用版材として使用する場合の後処理としては、これらの処理を種々組み合わせる用いることができる。

その方法としては、該整面液を浸み込ませたスポンジや脱脂綿にて、平版印刷版上に塗布するか、整面液を満たしたバット中に印刷版を浸漬して塗布する方法や、自動コーターによる塗布などが適用される。また、塗布した後でスキージー、あるいは、スキージーローラーで、その塗布量を均一にすることは、より好ましい結果を与える。整面液の塗布量は一般に  $0.03 \sim 0.8 \text{ g/m}^2$  (乾燥重量) が適当である。

このような処理によって得られた平版印刷版は、オフセット印刷機等にかけてられ、あるいは印刷機上で製版され、多数枚の印刷に用いられる。

## 【0099】

## 〔印刷版の再生〕

次に印刷を終えた印刷版の再生工程について記す。

印刷終了後の印刷版は疎水性の石油系溶剤を用いて付着しているインキを洗い落とす。溶剤としては市販の印刷用インキ溶解液として芳香族炭化水素、例えばケロシン、アイソパーなどがあり、そのほかベンゾール、トルオール、キシロール、アセトン、メチルエチルケトン及びそれらの混合溶剤を用いてもよい。画像物質が溶解しない場合には、布などを用いて軽く拭き取る。また、トルエン／ダイクリーンの1／1混合溶媒を用いるとよいこともある。

## 【 0 1 0 0 】

インキを洗浄除去した印刷版は、前記した方法で疎水性発現温度で加熱を行うことによって版面全体にわたって均一に疎水性を回復する。この疎水性化に先立ち、親水性発現温度に昇温するか、活性光を全面照射して一度親水性化したのち、加熱による疎水性化を行ってもよい。この疎水性化操作は、印刷インキを洗浄除去してから次の製版作業において活性光の像照射を行うまでの間の任意の時期におこなってよいが、その原板を次の製版工程に再使用する際に行うのが原板の保管中の履歴の影響を排除できる点で好ましい。

## 【 0 1 0 1 】

本発明に係わる印刷原板の反復再生可能回数は、完全に把握できていないが、少なくとも 15 回以上であり、おそらく反面の除去不能な汚れ、修復が实际的でない刷面の傷や、版材の機械的な変形（ひずみ）などによって制約されるものと思われる。

## 【 0 1 0 2 】

## III. 装置

## 〔実施形態 1〕

次にこの原板を装着して印刷を行う方法及び装置を、図によって説明する。

光触媒性物質を表面にもつ印刷用原板は、版胴の構成部材として固定されていてもよく、また着脱自在であってもよいが、以下図 2 以降の説明では、前者を例に挙げて説明する。

## 【 0 1 0 3 】

図 2 は、本発明の第 1 の実施形態によるオフセット印刷装置の構成を示す図である。図 2 に示すように本発明の第 1 の実施形態によるオフセット印刷装置は、酸化チタンや酸化亜鉛など前記した光触媒能を有する印刷原板を装着した版胴 1 と、原板の全表面に疎水性層を付与する疎水化処理部 2 と、版胴 1 に装着されて全面疎水化された原板を所定温度に加熱して活性光の像照射を行って親水性・疎水性の像分布を形成させて刷版とする活性光照射部 5（図 2 の形態では熱経済上から加熱部は疎水化処理部 2 に含ませてある）と、その版胴 1 上の刷版にインキおよび湿し水を供給するインキ・湿し水供給部 3 と、印刷終了後に版胴 1 上

の原版に残存するインキを除去するインキ洗浄部 4 と、版胴 1 上の刷版に保持されたインキを用紙に転写するための中間体としてのブランケット 6 と、ブランケット 6 とともに給送された用紙を保持する圧胴 7 とを備え、これらの部材が本体 8 内に收容されてなるものである。なお、画像露光が面露光で行われる場合には、本体 8 には、印刷原稿を焼き付けて現像したリスフィルムを供給するためのフィルム供給部（図示しない）が設けらる。

## 【 0 1 0 4 】

疎水化处理部 2 では、疎水化剤を原板上に適用して原板表面を全面疎水化する。疎水化手段は塗り付け塗布、噴霧塗布、気相凝縮など前記した諸方法の中から選ぶことができるが、本実施態様では気相凝縮法が選択されている。すなわち、疎水化处理部 2 には温度調節装置付きの電熱加熱器が装備されており、疎水化剤は気化温度に加熱されて原板表面に送られ、表面で凝縮して疎水性皮膜を形成する。電熱加熱器の代わりに赤外線灯による熱線加熱を採用することもできる。

## 【 0 1 0 5 】

図 3 は、有機化合物の疎水性層を付与する疎水化处理部 2 の一形態で、有機化合物蒸気供給手段 2 9 において有機化合物の蒸気を含んだ雰囲気から凝縮によって印刷用原板表面に疎水性層を付与できる構造となっている。すなわち、図 3 において、有機化合物蒸気供給手段 2 9 では、空気取り入れ口 2 4 より空気が取り入れられて、内径約 3 0 m m の分液ろ斗タイプの硝子管を横向きに配置した蒸発室 2 6 にコック 2 5 を経て導かれる。蒸発室 2 6 には有機化合物 2 7（斜線で示す）が容積率が例えば 5 0 % になるように満たされていて、有機化合物 2 7 の内部及び表面を空気が通過する間に必要量の有機化合物 2 7 の蒸発気体を取り込んでから、版胴 1 上の原板表面に導かれる。

## 【 0 1 0 6 】

疎水化处理部 2 の外套内部の蒸発室 2 6 は、電熱ヒーター 3 0 により加熱され、その加熱温度は蒸発室 2 6 に配した温度センサー 3 3 と温度制御部 3 4 によって所定温度に制御される。

また、有機化合物 2 7 の蒸気を取り込み量は、温度制御部 3 4 において設定した気化温度で十分の疎水性層が形成がされる量であり、その量になるように蒸発



室26の温度が設定される。蒸発室の温度は、例えば、揮発し易い低沸点の有機化合物（例えば、メチルエチルケトンやメチルセロソルブ）の場合は、蒸発室の下部に有機化合物27を満たすだけで加熱する必要はないが、それでは不十分の沸点のやや高い化合物（例えば、ヘキシレングリコール）の場合には、空隙率の大きい珪草土、シリカ粒子、沸石粒子などを有機化合物27とともに蒸発室内に入れて取り入れた空気と有機化合物との接触度を高める措置が取られる。また、有機化合物27がナフタレンのような固形物の場合は、蒸発室26に適当な空隙率で充填される。さらに沸点が高い有機化合物の場合には、温度制御部34、電熱ヒーター30及び温度センサー33によって蒸発室26内部の温度を蒸発に適した温度に調節できる機構となっている。例えば、シリコンオイルを使用する場合には、シリコンオイルを含浸させた珪草土が容積率が50%となるように硝子管の下半分に空気と接するように置かれ、空気の温度は取り入れ口24では室温で、この管を通過中に例えば170℃に上昇するように電熱ヒーター30によって加熱される。

なお、図には示していないが、当然のことながら蒸気を含んだ空気は、屋外排気される。また、必要があれば、排気の前に空気浄化も行われる。

#### 【0107】

本態様においては、疎水化処理部2が気相からの凝縮によって疎水化層を付与している関係で加熱手段を伴うので、疎水化処理部2のなかに活性光照射部5の照射温度調節機構も取り込んだ構造となっている。図3の上半部がそれであって、表面に疎水性層が付与された原板は、電熱ヒーター31により加熱され、その加熱温度は加熱領域に配した温度センサー32と温度制御部34によって40～200℃の範囲から選択された所定の温度に調節される。所定温度に調節された原板には、活性光照射部5の照射装置で活性光の像照射が行われる。

#### 【0108】

図2に戻って、本形態では活性光照射部5の活性光照射装置には、光源として水銀灯を用いているが、キセノン放電灯、高照度ハロゲン・タングステンランプなどの紫外線成分を含む他の光源であってもよい。版胴の回転方向に対して直角方向に配したスリットによって、版胴の回転に伴って版胴表面に設けた画像マス

クすなわちリスフィルムを通してスリット光による全面走査露光が施される。スリットの幅は必ずしも狭い必要はなく、活性光照射部 5 を通過中に原板表面に像様の親水性・疎水性分布が形成されるように照度とスリット幅及び版胴の回転速度がきめられる。スリットの代わりに版胴の幅に合わせた照射幅をもついわゆるがندوق型のランプハウスを用いてもよい。

## 【0109】

活性光照射部 5 の別の態様としては、現像済みリスフィルムを画像マスクとして用いる代わりに、画像情報を担持したレーザー光を活性光として照射する方式も用いられる。

図 4 がその例を示したもので、画像情報を担持したレーザー光による像様照射を行う態様を示す図である。活性光照射部の活性光照射装置 5'（活性光照射部 5 のうち原板を所定温度に加熱する加熱装置を除いた描画装置の部分を活性光照射装置 5' と記している）は、レーザー光を出射して版胴 1 上の原板に照射するレーザー光源 5 2 と、編集・レイアウトワークステーション 5 4 において印刷すべき画像から信号化されて記録部に入力される画像信号 S に基づいて、レーザー光源 5 2 を駆動してレーザー光を変調させて版胴 1 上の原板に描画を行うためのレーザー光源駆動部 5 3 とからなる。光源 5 2 は出射されるレーザー光を版胴 1 の回転軸方向に版胴 1 に対して相対的に移動して版胴 1 上を走査するよう構成されており、版胴 1 が回転することにより、版胴 1 の表面が変調されたレーザー光により露光され、版胴 1 上の原板表面のレーザー光が照射されなかった部分が疎水性の画像領域とされ、レーザー光が照射された部分が親水性の非画像領域とされて、ネガ型方式による描画がなされるものである。

レーザー光は、紫外域、可視域又は近赤外域に発振波長をもち、画像信号によって変調されている。本実施形態では、ヘリウムカドミウムレーザーを搭載して、そのビーム光が直接版胴の表面に照射される。この活性光の照射による光反応によって所定温度に調節された原板表面が親水性化する。レーザービーム幅は、概略  $30\mu\text{m}$ 、エネルギー強度は  $10\text{mW}\sim 10\text{W}$  が望ましい。一般に強度が強いとそれだけ短時間に照射が終わるので実用的には望ましい。

なお、レーザーは、活性光を発振するものであれば、半導体レーザー、固体レ

ーザーそのほか任意のレーザーを用いることが出来る。

【 0 1 1 0 】

なお、ここではレーザーを直接変調する方式を示したが、レーザーと音響光学素子のような外部変調素子との組み合わせによっても同様に描画できることはもちろんである。

【 0 1 1 1 】

活性光照射部（図 2 の 5）は、活性光の像様照射を行う活性光照射装置 5' と原板温度を所定値に加熱・調節する加熱装置からなるが、加熱装置については、熱経済的見地から疎水化処理部に結合させた上記図 3 の 3 1、3 2、3 4 からなる加熱形態のように、原板の表面側から加熱する方式のほかに、原板の支持体側から、即ち版胴内に付設した加熱装置によって所定温度に加熱することもでき、また輻射加熱、接触加熱方式を適宜選択することができる。図 5 とず 6 にその態様を示す。

【 0 1 1 2 】

図 5 は、版胴の内側から原板を所定温度に加熱しながら活性光の照射を行う活性光照射部の一形態を示す図である。図 5 において、版胴内部に設けられた加熱装置 5 8 は、タングステンハロゲンランプであって、その熱線によって原板は所定の温度に加熱される。一方、図 5 の左半部は活性光照射装置 5' であり、所定温度の原板にレーザー光を像様に出射するレーザー光源 5 2 と、印刷すべき画像情報を信号化して記録部に画像信号 S として入力させる編集・レイアウトワークステーション 5 4 と、その画像信号 S に基づいて、レーザー光を変調させてレーザー光源 5 2 を駆動するレーザー光源駆動部 5 3 からなる。活性光照射装置 5' の機構及び作用については、前記と同じである。

【 0 1 1 3 】

図 6 は、版胴の内側から原板を所定温度に加熱しながら活性光の照射を行う活性光照射部の別の形態を示す図である。図 6 において、版胴内部に設けられた加熱装置 5 9 は、ヒーター 5 9 1 とヒーター 5 9 1 に接して加熱され、版胴 1 を介して原板 P を加熱する加熱ローラー 5 9 2 からなる。加熱ローラーから版胴 1 への接触加熱と原板への伝熱によって供給される熱によって原板は所定の温度に

加熱される。一方、図 5 の左半部は活性光照射装置 5' であり、すでに前記したとおりである。

#### 【0114】

次いで、第 1 の実施形態の動作について説明する。

まず、疎水化処理部 2 を回転しながら通過する版胴 1 上の原板表面には有機化合物供給手段 29 内の蒸発室 27 でヒーター 30 によって気化した有機化合物蒸気疎水性層が付与されて全面が一様のインク受容性となる。つづいて原板の温度は、温度制御部 34 によって疎水性発現温度の範囲内に制御されて、活性光照射部 5 で、画像マスクを介することにより、又は画像情報で変調させることにより、像様分布が付与された活性光の照射を受けて、照射を受けた領域が親水性で、照射を受けなかった領域は親油性を有する親水性・親油性の画像状分布が得られる。活性光の照射が終了すると、次いで、インキ・湿し水供給部 3 よりインキおよび湿し水が版胴 1 に供給される。これにより、版胴 1 上の原板（刷版）の親油性の画像領域にはインキが保持され、親水性の非画像領域にはインキが保持されることなく湿し水が保持される。

#### 【0115】

その後、ブランケット 6 と圧胴 7 との間に矢印 A に示すように用紙を供給し、版胴 1 に保持されたインキをブランケット 5 を介して用紙に転写することによりオフセット印刷が行われる。

#### 【0116】

印刷終了後、インキ洗浄部 4 により版胴 1 上の刷版に残存するインキを除去する。その後、版胴 1 を疎水化処理部 2 を通して光触媒性物質が疎水性を呈する温度に全面加熱することにより、版胴 1 上の刷版の像様の親水性領域の履歴が消去されて、製版工程開始前の原板の状態に戻る。

#### 【0117】

このように、本発明によるオフセット印刷装置によれば、全面疎水性層の付与と温度調節した原板上への活性光による像様照射のみで原板上に適切な描画速度で印刷画面を形成することができ、これにより現像が不要でかつ印刷面の鮮鋭性が保たれたオフセット印刷を行うことができる。また、版胴 1 と刷版を洗浄して

再度全面加熱することにより元の状態に戻すことができるため、再生した原板を反復使用することができ、これにより印刷物を低コストで提供することができることとなる。さらに、印刷装置から版胴 1 を取り外す必要がないため、従来の P S 版のように印刷装置に組み込む際にゴミなどが付着することもなく、これにより、印刷品質を向上させることができる。

## 【 0 1 1 8 】

また、印刷用原板を版胴 1 に装着し、版胴 1 の周囲に疎水性層付与部 2、インキ・湿し水供給部 3、インキ洗浄部 4 および活性光照射部 5 を配設することにより、単に版胴 1 を回転させるのみで、原板の全面疎水性化、活性光による像様照射およびインキと湿し水の供給、さらには印刷終了後のインキ洗浄を行うことができるため、装置をコンパクトに構成することができ、これにより省スペース化を図ることができる。

## 【 0 1 1 9 】

さらに、ネガ型の簡易な製版方式の中でも、全面疎水性化してから所定の温度のもとで活性光の像様照射を行う本発明が、温度を所定値に制御しないで直接活性光の像様照射を行う方式に比較して、①製版作業の生産性を制約しない十分な描画速度が得られること、②画像と非画像の識別性がよいこと、③製版コストが節減できることなどの利点を有している。さらに、疎水性層を付与しないで直接活性光の像様照射を行う方式に比較して、①均一性の高い疎水性表面が得られること、②疎水性化に続いて直ちに活性光による像様照射を行うことができること、③履歴に影響されず、再現性がよいことなどの利点を有している。その結果、画像領域と非画像領域の識別性の高い印刷版を再現性よく製作することができるという利点がある。

## 【 0 1 2 0 】

## 〔実施例 1〕

上記実施形態 1 による実施例を示す。

9 9 . 5 重量%アルミニウムに、銅を 0 . 0 1 重量%、チタンを 0 . 0 3 重量%、鉄を 0 . 3 重量%、ケイ素を 0 . 1 重量%含有する J I S A 1 0 5 0 アルミニウム材の厚み 0 . 3 0 mm 圧延板を、4 0 0 メッシュのパミストン（共立窯業製

）の 2 0 重量%水性懸濁液と、回転ナイロンブラシ（6，1 0 - ナイロン）とを用いてその表面を砂目立てした後、よく水で洗浄した。

これを 1 5 重量%水酸化ナトリウム水溶液（アルミニウム 4．5 重量%含有）に浸漬してアルミニウムの溶解量が  $5 \text{ g/m}^2$  になるようにエッチングした後、流水で水洗した。更に、1 重量%硝酸で中和し、次に 0．7 重量%硝酸水溶液（アルミニウム 0．5 重量%含有）中で、陽極時電圧 1 0．5 ボルト、陰極時電圧 9．3 ボルトの矩形波交番波形電圧（電流比  $r = 0．9 0$ 、特公昭 5 8 - 5 7 9 6 号公報実施例に記載されている電流波形）を用いて  $1 6 0 \text{ クローン/dm}^2$  の陽極時電気量で電解粗面化処理を行った。水洗後、3 5℃の 1 0 重量%水酸化ナトリウム水溶液中に浸漬して、アルミニウム溶解量が  $1 \text{ g/m}^2$  になるようにエッチングした後、水洗した。次に、5 0℃、3 0 重量%の硫酸水溶液中に浸漬し、デスマットした後、水洗した。

#### 【0 1 2 1】

さらに、3 5℃の硫酸 2 0 重量%水溶液（アルミニウム 0．8 重量%含有）中で直流電流を用いて、多孔性陽極酸化皮膜形成処理を行った。即ち電流密度  $1 3 \text{ A/dm}^2$  で電解を行い、電解時間の調節により陽極酸化皮膜重量  $2．7 \text{ g/m}^2$  とした。

この支持体を水洗後、7 0℃のケイ酸ナトリウムの 3 重量%水溶液に 3 0 秒間浸漬処理し、水洗乾燥した。

以上のようにして得られたアルミニウム支持体は、マクベス R D 9 2 0 反射濃度計で測定した反射濃度は 0．3 0 で、中心線平均粗さは  $0．5 8 \mu \text{ m}$  であった。

#### 【0 1 2 2】

次いでこのアルミニウム支持体を真空蒸着装置内に入れて、全圧  $2．0 \times 1 0^{-2} \text{ Pa}$  になるように分圧 7 0 % の酸素ガスの条件下でチタン金属片を電熱加熱して、アルミニウム支持体上に蒸着して酸化チタン薄膜を形成した。この薄膜の結晶成分は X 線解析法によって無定型／アナターゼ／ルチル結晶構造の比が 1．5／6．5／2 であり、 $\text{TiO}_2$  薄膜の厚さは 9 0 0 オングストロームであった。これを版胴 1 の基体に巻き付けて機上印刷用の原板とした。原板表面の水に対する接

触角をContact Angle Meter CA-D（協和界面科学（株）製）を用いて空中水滴法で表面の水に対する接触角を測定したところ、いずれの部分も48～55度の間にあった。この印刷原板を図2に記述した印刷装置の版胴（図2の1）に装着した。

## 【0123】

図3に示した態様の加熱部を使用し、蒸発室（図3の26）にはペルフルオロ酪酸（市販、試薬）を蒸発室容積の約50%まで満たし、加熱温度を100℃に制御した電熱加熱による加熱を行った。加熱部の通過時間が1分となる回転速度で版胴を回転させた。加熱後の原板表面の水に対する接触角をContact Angle Meter CA-D（協和界面科学（株）製）を用いて空中水滴法で表面の水に対する接触角を測定したところ、いずれの部分も85～91度の間にあった。また、ヒーター31の温度を140℃に設定して原板をさらに加熱して、活性光照射装置に送った、

## 【0124】

次いで、図3の活性光照射部5には、US10焼き付け用光源装置ユニレックURM600形式GH60201X（ウシオ電気工業（株）製）を用いて光強度 $50\text{ mW}/\text{cm}^2$ のもとで通過時間が10秒となる回転速度で版胴を回転させた。図示しないフィルム供給装置から供給された現像済みフィルムを通して原板表面に像様の活性光露光が行われた。照射後の原板表面の水に対する接触角をContact Angle Meter CA-D（協和界面科学（株）製）を用いて空中水滴法で表面の水に対する接触角を測定したところ、いずれの照射領域も7～9度の間にあった。

## 【0125】

この版胴1上の刷版をサクライ社製オリバー52片面印刷機に使用して、インキ・湿し水供給部3において湿し水を純水、インキを大日本インキ化学工業社製Newchampion Fグロス85墨を用いて2000枚オフセット印刷を行った。スタートから終了まで鮮明な印刷物が得られ、版胴1の損傷も認められなかった。

## 【0126】

次いで洗浄部4において、刷版の表面を印刷用インキ洗浄液ダイクリーンR（発売元；大日本インキ化学工業社）とトルエンの1/1混合液をウエスにしみ込

ませて丁寧に洗浄してインキを除去した。再び疎水化処理部 2 において蒸発室を外した状態で 1 0 0 ° C の加熱を行った。前と同じ方法で接触角を測定したところ、刷版面のどの部分も 4 8 ~ 5 5 度の間にあり、もとの原板と同じ表面状態を回復していた。

【 0 1 2 7 】

次いで、この原板に前記した疎水化処理から始まる製版工程を同じ条件で反復して行い、刷版を再び作成した。

この版胴 1 上の刷版をサクライ社製オリバー 5 2 片面印刷機に使用して、インキ・湿し水供給部 3 において湿し水を純水、インキを大日本インキ化学工業社製 Newchampion F グロス 8 5 墨を用いて 1 0 0 0 枚オフセット印刷を行った。スタートから終了まで鮮明な印刷物が得られ、版胴 1 の損傷も認められなかった。

【 0 1 2 8 】

以上の繰り返しを 5 回実施したところ、活性光照射後の接触角の値、加熱による接触角の回復スピード及び印刷面の画像の鮮明さの変化は認められなかった。

この結果から、酸化チタン層をアルミニウム支持体上に設けた印刷原板を使用し、実施形態 1 の印刷装置を用いて疎水性層の付与と所定温度のもとで活性光の像照射によってネガ方式の製版による印刷が可能であり、しかもインキの洗浄除去と原板表面の履歴除去用の加熱のみで印刷原板を反復再生使用できることが示された。

【 0 1 2 9 】

〔比較例 1〕

実施例 1 において、疎水化処理部において、ヒーター 3 1 による加熱を行わないで、疎水性層の付与のみを行ったのち、原板温度が 3 0 ° C の状態で活性光照射を行った以外は、実施例 1 と同じ条件で製版と印刷を行った。

印刷結果は、印刷開始当初から印刷終了までの全印刷物とも、白地部分の印刷汚れが認められ、画像部分のインクの濃度が薄く、画像部と非画像部の識別性が得られない低画質の印刷物しか得られなかった。

【 0 1 3 0 】

〔比較例 2〕



比較例 1 において、活性光照射部 5 における画像の走査露光の際の画像光の照射時間（通過時間）を 1 0 秒から 3 0 秒になるように回転速度を変更して版胴を回転させた以外は、比較例 1 と同じ操作によって製版・印刷を行った。

印刷結果は、印刷開始当初から印刷終了までの全印刷物とも、白地部分の印刷汚れが顕著に減少し、画像部分のインクの濃度も許容レベルまで高くなり、実施例 1 の画質には明らかに劣るが、許容範囲の印刷物が得られた。

#### 【 0 1 3 1 】

以上の実施例 1 及び比較例 1 と 2 から、比較例 1 は、原板温度を所定の温度に調節することなく、低い温度（3 0 ° C）で製版作業性に好都合な速い走査速度（短い光照射時間）で像露光を行うと、画像形成の遅れから印刷可能な刷版ができず、光照射時間を延ばした比較例 2 では、印刷品質は改善されるが、光照射時間を要した。これに対して原板温度を所定温度に加熱した状態で光照射を行うと光感度が高くなり、短い時間に効果的に識別性が確保されることが示された。

#### 【 0 1 3 2 】

##### 〔実施例 2〕

真空蒸着装置中に 1 0 0 ミクロン厚みの S U S 板をセットして全圧 0 . 0 1 P a の真空下で亜鉛を 1 0 0 0 オングストロームの厚みに蒸着した。これを空气中 6 0 0 ° C で 2 時間酸化処理して S U S 板の片面に酸化亜鉛の薄膜を形成させた。

#### 【 0 1 3 3 】

この酸化亜鉛皮膜付き 1 0 0 ミクロン S U S 板を実施例 1 と同じく、実施形態 1 の印刷装置の版胴 1 の基体に巻き付けて機上製版型の原板とした。原板表面の水に対する接触角を Contact Angle Meter CA-D（協和界面科学（株）製）を用いて空中水滴法で表面の水に対する接触角を測定したところ、いずれの部分も 5 0 ～ 5 7 度の間にあった。

#### 【 0 1 3 4 】

実施例 1 と同じ疎水化剤を用いて、蒸発しつゝの温度も実施例 1 同様 1 0 0 ° C に制御した電熱加熱により、原板表面に疎水性層を形成させた。原板表面の水に対する接触角を Contact Angle Meter CA-D（協和界面科学（株）製）を用いて空中

水滴法で表面の水に対する接触角を測定したところ、いずれの部分も86～92度の間にあった。

## 【0135】

次いで、実施例1と同様に、活性光照射時の原板温度も140℃となるようにヒーター（図3の31）の温度を制御し、ユニレックURM600形式GH60201Xを用いて同じ条件で、現像済みフィルムを通して原板表面に活性光の像照射を照射時間が10秒となる回転速度で行った。照射後の原板表面の水に対する接触角をContact Angle Meter CA-Dを用いて空中水滴法で表面の水に対する接触角を測定したところ、いずれの照射領域も10～13度の間にあった。

## 【0136】

この版胴1をサクライ社製オリバー52片面印刷機に使用して、インキ・湿し水供給部3において湿し水を純水、インキを大日本インキ化学工業社製Newchampion Fグロス85墨を用いて1000枚オフセット印刷を行った。スタートから終了まで鮮明な印刷物が得られ、版胴1の損傷も認められなかった。

## 【0137】

次いで洗浄部4において、版胴1の表面を印刷用インキ洗浄液ダイクリーンR（発売元；大日本インキ化学工業社）とトルエンの1／1混合液をウエスにしみ込ませて丁寧に洗浄してインキを除去した。再び疎水化処理部2で有機化合物蒸気と接触させないで、100℃で5分間の通電加熱のみを行ったのち、室温まで冷えた状態で前と同様の方法で接触角を測定した。版表面のどの部分も50～57度の間にあった。

## 【0138】

次いで、実施例1と同じユニレックURM600形式GH60201Xを用いて同じ条件で、現像済みフィルムを通して原板表面に活性光の像照射を行った。照射後の原板表面の水に対する接触角をContact Angle Meter CA-Dを用いて空中水滴法で表面の水に対する接触角を測定したところ、いずれの照射領域も10～13度の間にあった。

## 【0139】

この版胴1をサクライ社製オリバー52片面印刷機に使用して、インキ・湿し

水供給部 3 において湿し水を純水、インキを大日本インキ化学工業社製 Newchampion F グロス 8 5 墨を用いて 1 0 0 0 枚オフセット印刷を行った。スタートから終了まで鮮明な印刷物が得られ、版胴 1 の損傷も認められなかった。

【 0 1 4 0 】

この結果から、酸化亜鉛層を SUS 支持体上に設けた印刷原板を使用し、態様 1 の印刷装置を用いて活性光にとる全面照射とヒートモード印字によって印刷が可能であり、しかもインキの洗浄除去のみで印刷原板を反復再生使用できることが示された。

【 0 1 4 1 】

〔比較例 3〕

実施例 2 において、疎水化処理部において、ヒーター 3 1 による加熱を行わないで、疎水性層の付与のみを行ったのち、原板温度が 3 0 ° C の状態で活性光照射を行った以外は、実施例 1 と同じ条件で製版と印刷を行った。

印刷結果は、印刷開始当初から印刷終了までの全印刷物とも、白地部分の印刷汚れが認められ、画像部分のインクの濃度が薄く、画像部と非画像部の識別性が得られない低画質の印刷物しか得られなかった。

【 0 1 4 2 】

〔比較例 4〕

実施例 2 において、ヒーター 3 1 による原板の加熱温度を 2 1 0 ° C とした以外は、実施例 2 と同じ操作によって製版・印刷を行った。

印刷結果は、印刷開始当初から印刷終了までの全印刷物とも、白地部分の印刷汚れが認められ、画像部分のインクの濃度が薄く、画像部と非画像部の識別性が得られない低画質の印刷物しか得られなかった。

【 0 1 4 3 】

〔実施例 3〕

実施例 1 と同様にして陽極酸化処理したアルミニウム支持体を  $\text{CsLa}_2\text{NbTi}_2\text{O}_{10}$  の化学量論比に相当するセシウムエトキシド、チタンブトキシド、ランタンイソブトキシド、ニオブエトキシドを含む 2 0 % のエタノール溶液に浸漬して表面を加水分解したのち 2 8 0 ° C に加熱してアルミニウム支持体表面に C

$\text{SLa}_2\text{NbTi}_2\text{O}_{10}$ の厚み1000オングストロームの薄膜を形成させた。

【0144】

この複合金属酸化物薄膜付きアルミニウム支持体を版胴の基体に巻き付けて原板とした以外は、実施例1と同じ製版、印刷及びインキ洗浄除去、再印刷を行った。

疎水化処理を行った原板の水に対する接触角は、1回目及び2回目とも85～90度であり、また、活性光の照射領域の接触角は、10～14度であった。印刷面の品質も1回目及び2回目とも地汚れはなく、画像領域と非画像領域の識別性も十分であった。

〔比較例〕

しかしながら、活性光照射を35℃で行ったところ、印刷物は白地汚れが著しく識別性が得られなかった。

【0145】

〔実施例4〕

厚み10.0ミクロンのポリイミド（無水ピロメリット酸・m-フェニレンジアミン共重合体）フィルム（商品名；カプトン、東レ・デュポン社製）を真空蒸着装置内にセットし、二酸化チタンを熱応答性金属酸化物とした原板を作製した。すなわち、上記ポリイミド支持体をスパッタリング装置内にセットし、全圧1.5mPaで酸素分圧70%の条件下でチタン金属片を加熱して二酸化チタン薄膜を蒸着形成した。この薄膜の結晶成分は、X線解析法によれば、無定型、アナターゼ、ルチルの各結晶の構造比が15/6.5/2であった。また、二酸化チタン薄膜の暑さは90nmであった。これを版胴の基体に巻き付けて原板として使用したことと、活性光の光源としてタングステン・ハロゲンランプを使用した以外は、実施例1と同じ製版、印刷及びインキ洗浄除去、再印刷を行った。使用したタングステン・ハロゲンランプは、市販の写真撮影用500Wスタジオランプである。

疎水性層付与後の原板表面の水に対する接触角は、1回目及び2回目とも86～92度であり、また、活性光の照射領域の接触角は、10～15度であった。印刷面の品質も1回目及び2回目とも地汚れはなく、画像領域と非画像領域の識

別性も十分であった。

〔比較例〕

しかしながら、活性光照射を  $35^{\circ}\text{C}$  で行ったところ、印刷物は白地汚れが著しく識別性が得られなかった。

【0146】

〔実施例5〕

実施例1において、活性光の像様照射をユニレックスURM600によって行う代わりに、アルゴンレーザーを使用し、現像済みリスフィルムを画像マスクとする代わりに図5の装置を用いて原板の支持体側からタングステンハロゲンランプ（図5の58）を用いて熱線による加熱（ $150^{\circ}\text{C}$ ）を行いながらレーザー光ビームを画像情報で変調して照射することによって像様の分布を与えたこと以外は、実施例1と同じ方法で印刷版を製作して印刷を行い、かつ印刷版の反復再使用も行った。レーザー光の照射条件は、発振波長が  $0.35\mu\text{m}$  で、ビーム径を  $30\mu\text{m}$  で走査した。また、その強度は  $50\text{mW}$  であった。

レーザー照射による親水性化領域の水に対する接触角は、1回目及び2回目とも  $9\sim 11$  度であり、また、印刷面の品質も1回目及び2回目とも地汚れはなく、画像領域と非画像領域の識別性も十分であった。

〔比較例〕

しかしながら、タングステンハロゲンランプを消灯して活性光照射を  $35^{\circ}\text{C}$  で行ったところ、印刷物は白地汚れが著しく識別性が得られなかった。

【0147】

〔実施例6〕

疎水化処理部には、船型塗布ギーサーを配置して、その中にシリコーンオイル〔商品名シリコーンKF99（信越化学工業（株）製）を充填して版胴上の印刷原板がシリコーンオイル液面に接触する位置関係で版胴を回転させてディップ塗布によってシリコーンオイルの疎水性層を付与した。この疎水性層表面の水に対する接触角の値は、 $90\sim 96$  度であった。次いで図6に示した接触電熱加熱式の原板加熱装置で  $190^{\circ}\text{C}$  に加熱した状態でレーザー光の照射によって画像情報の記録を行った。活性光の像様照射を行った親水性領域の水に対する接触角は

、 9 ～ 1 1 度であった。

【 0 1 4 8 】

この印刷版を使用して、 5 0 0 0 枚のオフセット印刷を行った。実施例 1 と同様にスタートから終了までインキ汚れは認められず、鮮明な印刷物が得られた。これに対して、接触電熱加熱式の原板加熱装置の温度を 1 9 0 ° C の代わりに 3 5 ° C とした比較例及び 2 1 0 ° C とした比較例には、顕著な印刷汚れが生じて、とくに加熱温度が 2 1 0 ° C のときの印刷物は、識別性が殆ど失われた。

【 0 1 4 9 】

〔実施例 7 ～ 1 0 〕

実施例 6 におけるシリコン K F 9 9 を下記①～④に記載の有機化合物の 1 0 質量 % メタノール溶液に変更したものと活性光照射の際の原板の温度を 3 5 、 1 0 0 、 1 8 0 、 2 1 0 ° C の 4 通りに変更して照射を行ったこと以外は、実施例 6 と同じ方法で印刷版を作製し、 2 0 0 0 枚の印刷を行った。光照射時の温度が 1 0 0 ° C 及び 1 8 0 ° C のときは、印刷のスタートから終了までインキ汚れは認められず、鮮明な印刷物が得られた。光照射時の温度が 3 5 ° C 及び 2 1 0 ° C のときは、印刷の開始時からインキ汚れは認めら、画像部と非画像部の識別性が低下した結果となった。

【 0 1 5 0 】

次いで、本発明の第 2 の実施形態について説明する。

〔実施形態 2 〕

図 7 は本発明の第 2 の実施形態によるオフセット印刷装置の構成を示す図である。図 7 に示すオフセット印刷装置は、図 2 に示すオフセット印刷装置を印刷ユニット 1 1 Y、 1 1 M、 1 1 C、 1 1 B として 4 台直列に本体 1 2 内に配置して構成されるものであり、それぞれ、Y（イエロー）、M（マゼンタ）、C（シアン）、B（ブラック）のインキを使用してカラー印刷を行うものである。

【 0 1 5 1 】

各印刷ユニット 1 1 Y、 1 1 M、 1 1 C、 1 1 B の構成および動作は上述した図 2 に示すオフセット印刷装置と同一であるため、詳細な説明は省略する。第 2 の実施形態においては、各印刷ユニット 1 1 Y、 1 1 M、 1 1 C、 1 1 B のイン

キ・湿し水供給部において供給されるインキの色が、それぞれ、Y（イエロー）、M（マゼンタ）、C（シアン）、B（ブラック）である点が異なるものである。

#### 【0152】

次いで、第2の実施形態の動作について説明する。

まず、印刷ユニット11Y、11M、11C、11Bにおいて版胴1をゆっくり回転させながら疎水化処理部2を通過する原板表面の疎水性化を行う。疎水化処理部の構造は図3に説明したので省略するが、加熱雰囲気温度、及び有機化合物を存在させる場合は、蒸発室の温度は制御部（図3の34）で制御されるので、有機化合物の有無、有機化合物の種類及び原板表面の熱応答物質の種類に応じて最適の条件が選択される。十分の加熱時間で通過する速度で回転し、版胴全面を疎水性にした後に、図2の活性光照射部5による像様照射により各色を表す描画が行われる。そして、各印刷ユニット11Y、11M、11C、11Bのインキ・湿し水供給部からY、M、C、Bそれぞれの色のインキを供給して、各印刷ユニット11Y、11M、11C、11Bの版胴1にインキおよび湿し水を保持する。その後、図7の矢印Bに示すように用紙を供給して、各印刷ユニット11Y、11M、11C、11Bのインキを用紙に転写する。すなわち、印刷ユニット11YにおいてはYのインキが転写され、印刷ユニット11MにおいてはMのインキが転写され、印刷ユニット11CにおいてはCのインキが転写され、印刷ユニット11BにおいてはBのインキが転写される。これにより、用紙にはカラー画像がネガ型の方式で印刷されることとなる。

#### 【0153】

印刷終了後、各印刷ユニット11Y、11M、11C、11Bのインキ洗浄部により版胴に残存するインキを除去する。その後、版胴1をゆっくり回転させながら疎水化処理部2によって加熱を行い、版胴1の全面を疎水性化して、版胴1は描画前の状態に戻る。ただし、この疎水性化工程は、次の印刷を行う直前に行う方が履歴の影響を避けるためには好ましい。

#### 【0154】

#### 【発明の効果】

光触媒能を有する印刷用原板に疎水性層を一様に設けたのち、原板表面を40～200℃の範囲の所定の温度に加熱した状態で活性光の像様照射を行って疎水性領域と親水性領域の像様分布を形成させて印刷版を作成する印刷方法は、照射による極性変換速度が速いので製版作業の制約とならないで、迅速な製版が可能であり、かつ画像領域と非画像領域の識別性も高く維持される。かつ現像などの処理を必要とせず、直接印刷版を作成することができ、かつ印刷終了後、印刷版のインキを除去して印刷原板を再生して反復使用することができる。また、原板を印刷機の版胴に装着し、印刷機上で、親水性化、ヒートモード描画、インキ・湿し水供給及び印刷後の原板再生を行う印刷装置を用いて簡易で安価なオフセット印刷を行うことができる。したがって、本発明の平版印刷方法、印刷原板及び印刷装置によれば、光触媒能を有する原板に直接活性光の像様照射を行う製版・印刷方法や、原板の温度を40～200℃の所定温度に調節しないで活性光の像様照射を行う製版・印刷方法に比べて、製版時間の短縮、印刷品質及び耐刷性を向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

活性光照射における原板の表面の温度と極性変化速度の関係を示す図である。

【図2】

本発明の第1の実施形態によるオフセット印刷装置の構成を示す図である。

【図3】

疎水層を気相凝縮によって付与する疎水化処理部の一態様の構成を示す図である。

【図4】

活性光照射部の一態様の構成を示す図である。

【図5】

原板を輻射加熱のもとで活性光照射するレーザー描画方式の活性光照射部の構成を示す図である。

【図6】

原板を電熱接触加熱のもとで活性光照射するレーザー描画方式の活性光照射部



の構成を示す図である。

【図 7】

本発明の第 2 の実施形態によるオフセット印刷装置の構成を示す図である。

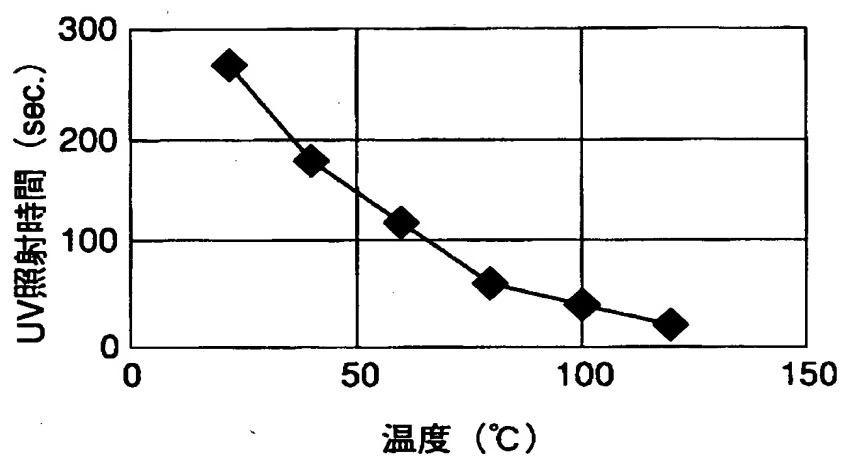
【符号の説明】

- 1      版胴
- 2      疎水化处理部
- 3      インキ・湿し水供給部
- 4      インキ洗浄部
- 5      活性光照射部
- 5'    活性光照射装置
- 6      ブランケット
- 7      圧胴
- 8    1 2, 1 5      本体
- 1 1 Y, 1 1 M, 1 1 C, 1 1 B    印刷ユニット
- 1 4 Y, 1 4 M, 1 4 C, 1 4 B    印刷ステーション
- 2 0      編集・レイアウト W / S
- 2 4      空気取り入れ口
- 2 5      コック
- 2 6      蒸発室
- 2 7      有機化合物
- 2 9      有機化合物供給手段
- 3 0      電熱ヒーター
- 3 1      電熱ヒーター
- 3 2      温度センサー
- 3 3      温度センサー
- 3 4      温度制御部
- 5 1      レーザー光
- 5 2      レーザー光源
- 5 3      光源駆動部

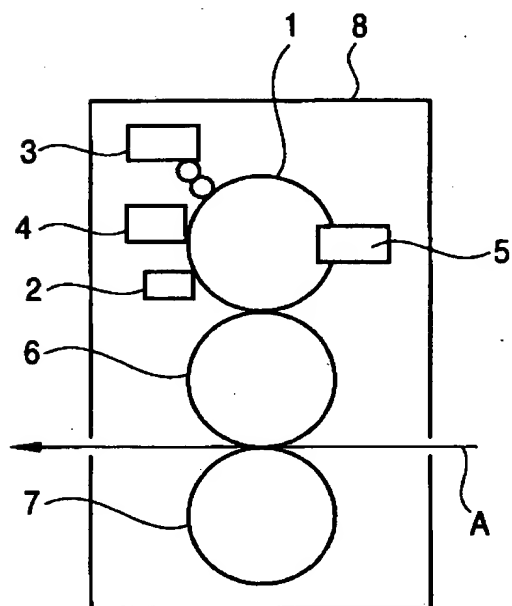
- 5 4 編集・レイアウトワークステーション
- 5 8 加熱装置（タングステンハロゲンランプ）
- 5 9 加熱装置（電熱接触加熱）
- 5 9 1 ヒーター
- 5 9 2 伝熱ローラー
- S 画像情報信号
- P 原板

【書類名】 図面

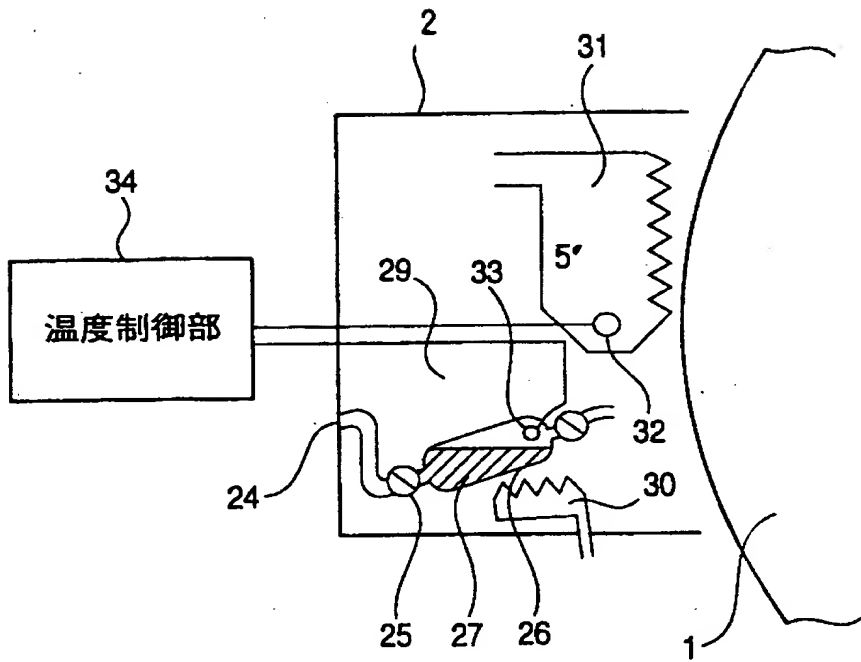
【図 1】



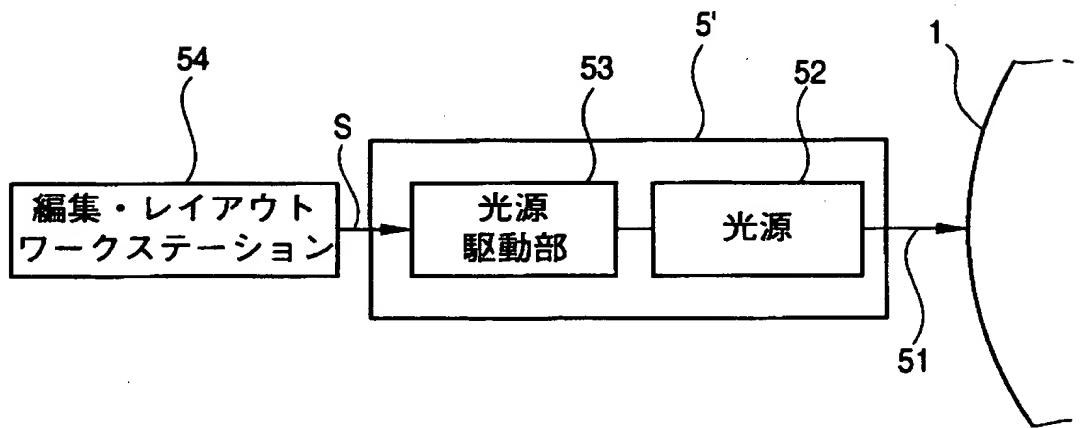
【図 2】



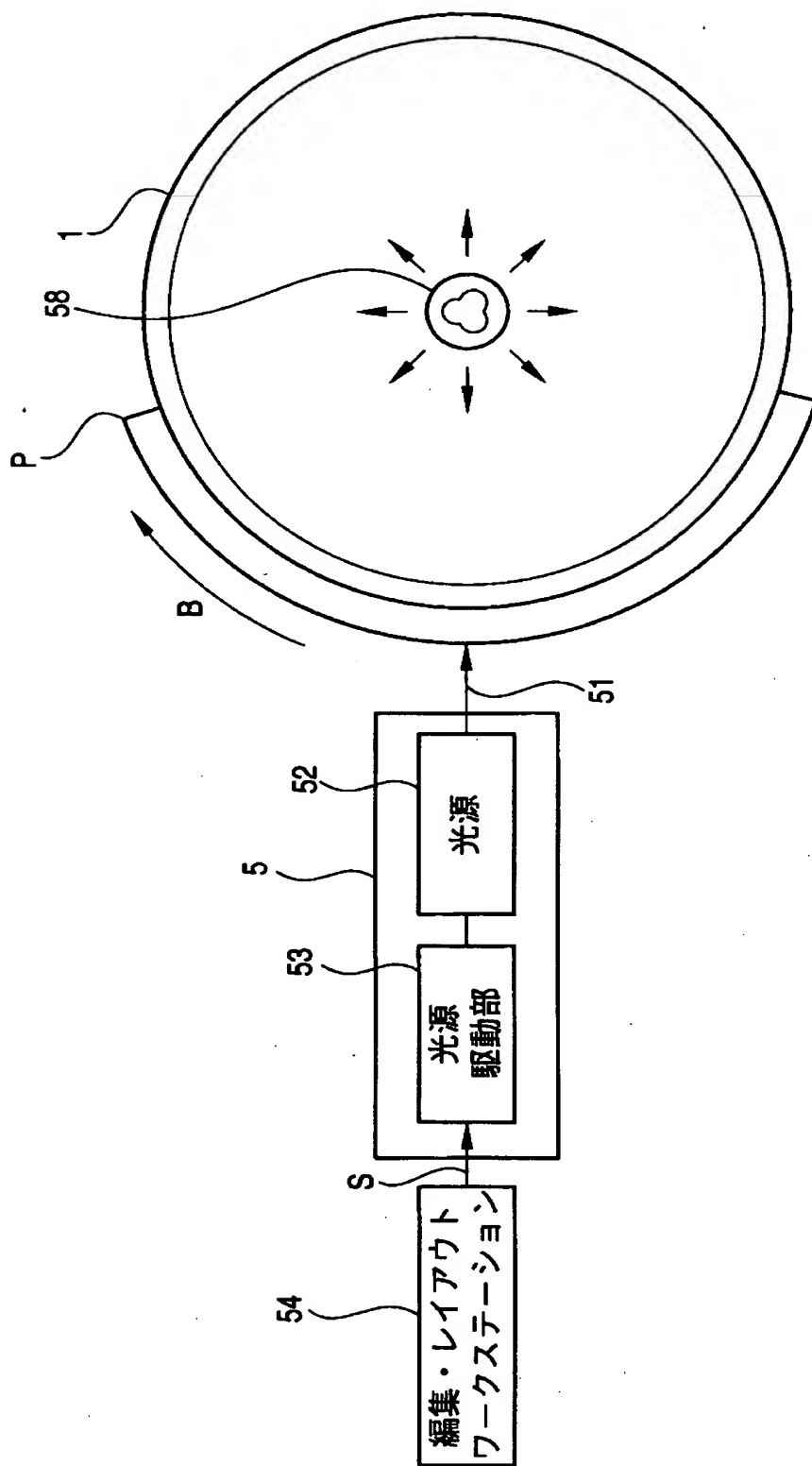
【図 3】



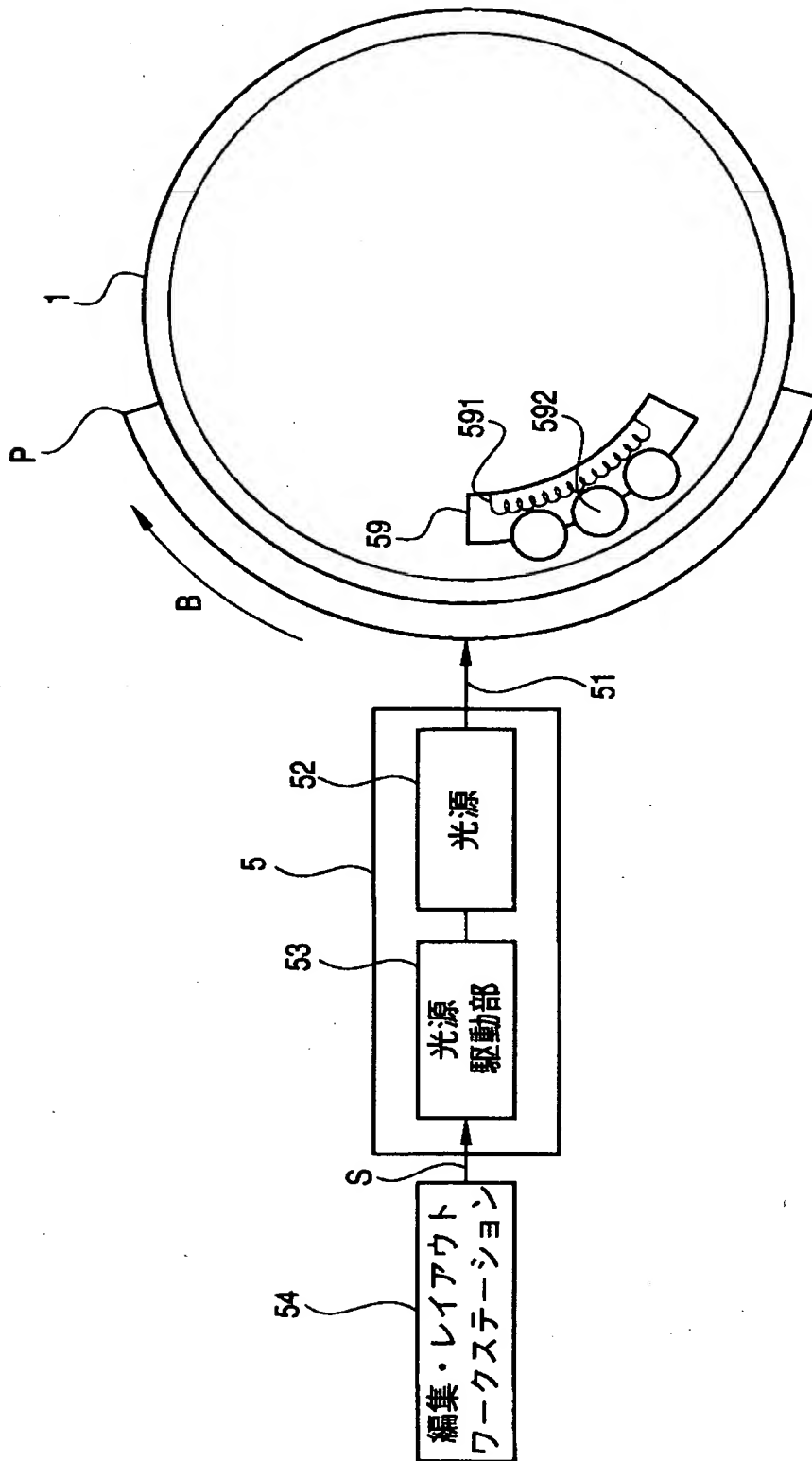
【図 4】



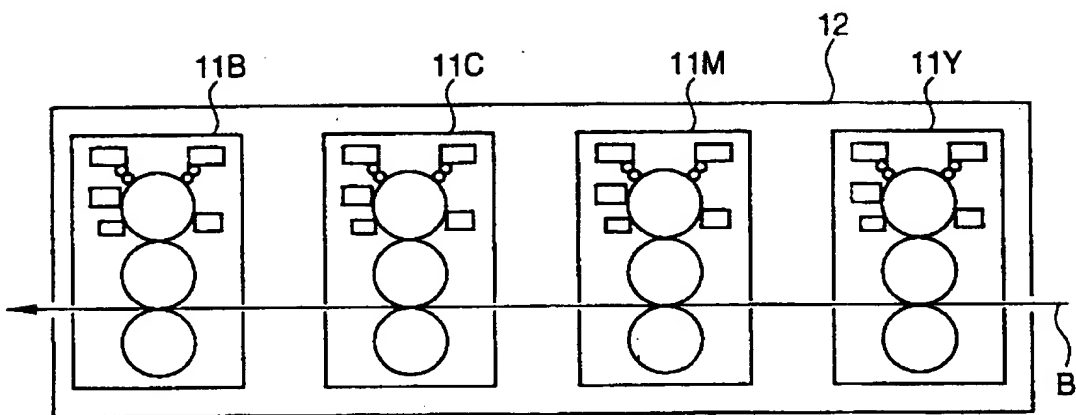
【図 5】



【図 6】



【図 7】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 現像を必要とせず、像様露光を原板に加えることによって速やかに印刷面が形成される、しかも印刷時の着肉性がよく印刷汚れが少なく、かつ耐刷性に優れた、さらに印刷用原板を反復使用することも可能な印刷版とその作製方法を提示すること。また、上記の印刷版の作製を印刷機上で行うことができる印刷装置を提示すること。

【解決手段】 光触媒能を有する印刷用原板に疎水性物質の層を一様に設けたのち、原板の温度が40～200℃のもとで活性光を像様に照射して照射領域を親水化して親水性領域と疎水性領域の像様分布を形成させ、疎水性領域が印刷用インキを受け入れて印刷を行う平版印刷方法、そのための光触媒性薄膜を有する印刷用原板及び印刷装置。

【選択図】 なし



出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005201]

1. 変更年月日 1990年 8月14日

[変更理由] 新規登録

住 所 神奈川県南足柄市中沼210番地  
氏 名 富士写真フイルム株式会社